



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Mejoramiento de aceites maltoides extraídos de bio-crudo obtenido por conversión hidrotérmica de pasto *Pennisetum (Glaucum x Purpureum)*.

Nicolás Rodríguez Riaño

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ciencias, Departamento de Química

Bogotá D.C., Colombia

2014

Mejoramiento de aceites maltoides extraídos de bio-crudo obtenido por conversión hidrotérmica de pasto *Pennisetum (Glaucum x Purpureum)*.

Nicolás Rodríguez Riaño

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ciencias - Química

Director (a):

Dr. Ing., M. Sc. Ing. Qca., Ing. Qco. José de Jesús Díaz Velásquez

Línea de Investigación:

Materiales y Energía

Grupo de Investigación:

Laboratorio de Investigación en Combustibles y Energía - LICE

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ciencias, Departamento de Química

Bogotá D.C., Colombia

2014

A mi familia

“...because in hard work, I trust...”

Agradecimientos

Antes que nada debo agradecer a Dios por brindarme la oportunidad de realizar este trabajo en las mejores condiciones posibles bajo el apoyo de mi familia y de todas las personas que me rodean.

Al profesor José de Jesús Díaz por ser mi director, guía y principal colaborador. Al profesor Germán Moreno por su constante disposición y preocupación por el avance del trabajo y mi bienestar durante el tiempo que he permanecido en el LICE. Al profesor Luis Ignacio Rodríguez por toda su paciencia y dedicación en los múltiples momentos que requerí su ayuda. A los profesores Yazmín Yaneth Agámez, Orlando Hernández y Eduard Romero por sus comentarios y disposición que ayudaron enormemente en la construcción de este trabajo.

A mis compañeros de grupo Norberto Vera, Edward Gómez, Andrés Felipe Porras, Luis Castañeda, Orlando Martínez, Nelson Briceño, Sebastián Hernández, Andrés Mauricio Peña, Diego Rico y demás integrantes por su amistad y consejos durante los seminarios y diario vivir en el laboratorio.

A Amadeus Castro por encaminar y orientar el trabajo realizado.

A mis padres, mi hermano, mis abuelos, tíos y primos por ser el soporte principal, ejemplo y motivación para proponer y cumplir cada una de las metas que me he propuesto en la vida.

A Lina María Bayona por ser mi incondicional y hermosa novia. A Andrés Melo, Ariel Rodríguez, Anderson Ruíz, Alejandro Peña, Jonathan Romero, Félix Moncada, Brian Castro, Carlos Urruchurto y demás miembros del equipo por ser mis amigos y dejarse alegrar la vida.

Al programa Jóvenes Investigadores de Colciencias, convocatoria 566, por el apoyo económico al proyecto Mejoramiento de aceites maltoides extraídos de bio-crudo obtenido por conversión hidrotérmica de pasto *Pennisetum (Glaucum x Purpureum)*.

Al Departamento de Química de la Universidad Nacional de Colombia por su colaboración y poner a disposición los equipos de análisis elemental y cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.

Resumen

La presente tesis continua con la línea de investigación de producción de biocombustibles líquidos por conversión hidrotérmica de biomasa (pasto *Pennisetum (Glaucum x Purpureum)*) a condiciones supercríticas. Se establecen las condiciones experimentales óptimas en la producción de la fracción más promisorio denominada aceites maltoides (AM) y se aporta en la síntesis y caracterización de catalizadores de níquel y/o molibdeno sulfurados soportados sobre un material carbonoso de origen colombiano de alta resistencia térmica (coque) para la hidrodesoxigenación (HDO) de compuestos oxigenados. Se encuentra que el catalizador con 3 % en peso de sulfuros de níquel y 7 % en peso de sulfuros de molibdeno extrae en su totalidad el oxígeno contenido en los AM y se calcula que el poder calorífico de los productos de HDO es superior en 9,26 MJ/kg al de una gasolina comercial (34,80 MJ/kg).

Palabras clave: conversión hidrotérmica, biomasa, biocombustibles, aceites maltoides, sulfuros de níquel y /o molibdeno, hidrodesoxigenación.

Abstract

This thesis continues with the study of production bio – oils for supercritical hydrothermal conversion of biomass (grass *Pennisetum (Glaucum x Purpureum)*). It was able to determined optimal experimental conditions in order to increase the production of malthoids oils. The synthesis and characterization of sulfided nickel and molybdenum supported on Colombian coke catalysts for hydrodeoxygenation compounds was made. It was found that 3 % in weight sulfided nickel and 7 % in weight sulfided molybdenum catalyst shows the best results removing totally the oxygen contained in malthoids oils. The higher heating valor for hydrodesoxygenation products is higher than commercial gasoline with a value 9,26 MJ/kg.

Keywords: hydrothermal conversion, bio – oils, malthoids oils, sulfide nickel and molybdenum, hydrodeoxygenation.

Tabla de contenido

Mejoramiento de aceites maltoides extraídos de bio-crudo obtenido por conversión hidrotérmica de pasto <i>Pennisetum (Glaucum x Purpureum)</i> .	I
Mejoramiento de aceites maltoides extraídos de bio-crudo obtenido por conversión hidrotérmica de pasto <i>Pennisetum (Glaucum x Purpureum)</i> .	II
Agradecimientos	II
Resumen	III
Abstract	III
Lista de figuras	VI
Capítulo 1	VI
Capítulo 2	VI
Lista de tablas	VII
Introducción	VII
Capítulo 1	VII
Capítulo 2	VII
Introducción	1
I. Conversión hidrotérmica de Biomasa, CHT	2
II. Hidrodesoxigenación	2
Referencias	11
Capítulo 1	15
Optimización de la producción de aceites maltoides extraídos del bio-crudo obtenido por conversión hidrotérmica a condiciones supercríticas de pasto <i>Pennisetum (Glaucum x Purpureum)</i> .	15
Resumen	15
1. Introducción	16
2. Materiales y métodos	18
2.1 Materiales	18
2.2 Sistema de reacción	19
2.3 Diseño experimental	20
3. Resultados y discusión	21
4. Conclusiones	25

5. Referencias	25
Capítulo 2.....	28
Catalizadores de níquel y/o molibdeno sulfurados soportados sobre coque para la hidrodesoxigenación de aceites maltoides	28
Resumen.....	28
1. Introducción.....	29
2. Materiales y Métodos	30
2.1 Reactivos	30
2.2 Síntesis de los precursores	31
2.3 Síntesis de los catalizadores.....	31
2.4 Caracterización de los catalizadores.....	32
2.5 Hidrodesoxigenación.....	33
2.6 Cromatografía de gases	34
3. Resultados y Discusión.....	35
3.1 Síntesis de los catalizadores	35
3.2 Difracción de rayos X (DRX).....	36
3.3 Análisis textural -Adsorción de N ₂ a 77 K	39
3.4 Reducción con temperatura programada (RTP-H ₂).....	41
3.5 Análisis termogravimétrico (TGA)	43
3.6 Evaluación catalítica	46
3.7 Análisis de las variables de la reacción.....	50
3.8 Mecanismo de reacción.....	52
4. Conclusiones.	56
5. Referencias.....	57
Conclusiones	62
Recomendaciones.....	63

Lista de figuras

Capítulo 1

Figura 1. Diagrama del sistema de reacción para CHT	19
Figura 2. Cantidad de AM obtenidos vs tiempo y cantidad de pasto	23
Figura 3. Cantidad de AM obtenidos vs concentración del catalizador y cantidad de pasto	24
Figura 4. Cantidad de AM obtenidos vs concentración del catalizador y tiempo.....	24

Capítulo 2

Figura 1. Difractogramas de los sólidos preparados y el coque.	37
Figura 2. Ampliación de la señal de correspondiente al plano 002 para los difractogramas del coque y cada uno de los 5 catalizadores trabajados	38
Figura 3. Isotermas de adsorción de N ₂ a 77 K. para el Coque, C _{0/10} , C _{3/7} , C _{5/5} , C _{7/3} , C _{10/0}	40
Figura 4. Perfiles de RTP –H ₂ para los catalizadores C _{0/10} , C _{3/7} , C _{5/5} , C _{7/3} y C _{10/0}	42
Figura 5. a) Termogramas para el Coque, NiS _x y MoS _x en atmósfera de N ₂ . b) Derivada de los termogramas de Coque, NiS _x y MoS _x	44
Figura 6. Termograma de los catalizadores C _{0/10} , C _{3/7} , C _{5/5} , C _{7/3} y C _{10/0}	45
Figura 7. a) espectro IR para los AM. b) espectro IR para los productos obtenidos en el ensayo C _{3/7} -AM.....	49
Figura 8. Ensayos con C _{3/7} a diferentes condiciones de tiempo, temperatura y presión de H ₂ . a) Variación del tiempo a T y P constantes. b) Variación de la presión a T y t constantes. c) Variación de la temperatura a P y t constantes.	51
Figura 9. Esquema propuesto por Bui et. al, para la HDO de GUA	53
Figura 10. Curvas de calibración construidas para GUA, fenol y ciclohexanol.....	54
Figura 11. Cromatograma obtenido para el ensayo C _{3/7} –GUA.	55

Lista de tablas

Introducción

Tabla 1. Catalizadores utilizados en la reacción de HDO.....	4
--	---

Capítulo 1

Tabla 1. Caracterización del pasto <i>Pennisetum (Glaucum x Purpureum)</i>	18
Tabla 2. Valores codificados y reales para el diseño Box –Behnken. Resultados observados y calculados por el modelo.	21
Tabla 3. Análisis de Varianza ANOVA	22

Capítulo 2

Tabla 1. Cantidad de precursor utilizado para la impregnación de los catalizadores.	32
Tabla 2. Soluciones preparadas para construir las curvas de calibración de ciclohexanol, fenol y guayacol.....	35
Tabla 3. Tamaño promedio de cristalito obtenido a partir de la ecuación de Scherrer para el coque, cada uno de los 5 catalizadores preparados y los sulfuros de níquel y molibdeno sin soportar.	39
Tabla 4. Resumen de las características texturales determinadas a partir de las isothermas de adsorción de N ₂ a 77 K.....	41
Tabla 5. Temperaturas de reducción obtenidas de los perfiles de RTP-H ₂ para C _{0/10} , C _{3/7} , C _{5/5} , C _{7/3} y C _{10/0}	43
Tabla 6. Temperaturas de máxima pérdida de peso en atmósfera inerte y contenido de cenizas para los catalizadores C _{0/10} , C _{3/7} , C _{5/5} , C _{7/3} y C _{10/0}	46
Tabla 7. Resultados del análisis elemental para los productos del ensayo catalítico con cada uno de los resultados.	48
Tabla 8. Compuestos identificados por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.....	55

Introducción

Los biocombustibles son una fuente de energía producida a partir de materiales de origen natural, los cuales pueden utilizarse como sustitutos de combustibles de origen petroquímico (1). La producción mundial de biocombustibles ha aumentado dramáticamente en lo corrido de este siglo, de tal manera que entre el 2000 y 2012 la producción de bio-etanol pasó de 16.900 a 72.000 millones de litros. Esta producción de biocombustibles seguirá aumentando en el corto plazo si se tiene en cuenta las predicciones de la EPA-RFS2 (Environment Protection Agency – Renewable Fuel Standard Version 2) las cuales indican que los Estados Unidos deberán disponer en su mercado de 136.000 millones de litros de biocombustibles para 2022 (2). Igualmente, la Unión Europea estipula que para 2020 cerca del 10% del combustible para el sector de transporte será de origen renovable. En Colombia, entre 2008 y 2011, la producción de alcohol carburante (bio-etanol), aumentó de 255 a 334 millones litros, con una proyección de 370 millones de litros para 2013 (3), y la producción de aceite de palma para biodiesel aumentó de 40.700 a 385.000 toneladas, con una meta de 439.000 toneladas para finales de 2013 (4).

Este gran aumento de la producción de biocombustibles se atribuye a diversos factores tales como la necesidad de incrementar seguridad y diversidad energética, el interés por disminuir las emisiones de gases de efecto invernadero, problemática abordada por todos los países pertenecientes a la UNFCCC (United Nations Framework Convention on Climate Change) y los precios altos de los combustibles de origen fósil, debido principalmente a la inestabilidad política de varios países pertenecientes a la OPEC (Organization of the Petroleum Exporting Countries) (5).

El empleo de material orgánico de uso alimentario para la producción de biocombustibles es el principal dilema que se presenta para su producción puesto que se presentan una serie de implicaciones de carácter económico, social y medioambiental (6-13). El hecho de que la producción de biocombustibles en las regiones rurales genere mayor rentabilidad hace que los gremios agricultores disminuyan la proporción de tierras establecidas para la producción de alimentos para el consumo humano y animal, lo cual genera incrementos en los precios de los alimentos (8, 14-16). Como solución a esta nueva problemática, se establecen como los principales temas de investigación en el ámbito bioenergético la búsqueda de otras fuentes de biomasa que no afecten la seguridad alimentaria y de tecnologías que produzcan biocombustibles a bajos costos (1).

Dentro de estas tecnologías, surgen aquellas de transformación termoquímica de biomasa hacia biocombustibles como la gasificación (17-20), pirólisis (21-23), licuefacción (24-28) y la conversión

hidrotérmica supercrítica (29-33), buscando la producción de gas de síntesis o combustibles líquidos directamente con mayor densidad energética.

I. Conversión hidrotérmica de Biomasa, CHT

La CHT es de gran interés debido a que en los procesos hidrotérmicos la biomasa se encuentra en condiciones de temperatura y presión que emulan condiciones del proceso de descomposición realizado por la naturaleza en la producción de combustibles, y a que el agua cerca de su punto crítico (es decir, 374 °C y 22,1 MPa), se comporta como un solvente singular, presentando una constante dieléctrica equivalente a la acetona y propiedades catalíticas ácido-base que facilitan la conversión de compuestos lignocelulósicos (34). Las primeras pruebas de licuefacción hidrotérmica de biomasa emplearon dióxido de carbono para favorecer la licuefacción e hidrógeno con la intención estabilizar los radicales libres formados (moléculas inestables) (35-39); sin embargo, es el agua quien inicia las reacciones de hidrólisis o ruptura y descarboxilación de biomasa, permitiendo la solubilidad simultánea de sustancias catalizadoras y productos de conversión (aceites, ácidos, alcoholes, etc.) (40).

En el bio-crudo, entendido como la fracción orgánica obtenida por cualquier tratamiento termoquímico que puede presentar propiedades físicas y químicas similares a un crudo de origen petroquímico, existen especies parcialmente despolimerizadas de lignina (41) y de productos de adición entre dímeros y oligómeros de moléculas derivadas de guayacol (42), macromoléculas que presentan fenómenos denominados pericondensación y catacondensación que afectan la estabilidad (entendida como la permanencia del bio-crudo en fase líquida de baja viscosidad) y aceleran su degradación (43). La pericondensación se evidencia por el aumento en la viscosidad de los bio-crudos debido a la formación de aglomerados, y la catacondensación por el endurecimiento y formación de sólidos ocasionados por el entrecruzamiento masivo. La estructura mesomérica de los lignanos es el fenilpropano, pero las moléculas que se toman como compuestos modelo de la lignina son el guayacol, catecol, fenol y ácido vinílico, además de ácidos y aldehídos fenólicos, componentes resultantes de la hidrólisis de enlaces éter (44-46). La presencia de radicales libres, residuos de los catalizadores (generalmente de carácter básico) y cada uno de los compuestos anteriormente mencionados genera condiciones apropiadas para que se lleven a cabo diferentes tipos de repolimerización (47).

II. Hidrodesoxigenación

En general, la hidrodesoxigenación (HDO) es un proceso que implica un tratamiento con hidrógeno en presencia de catalizadores a presión relativamente alta que se aplica a los combustibles para eliminar oxígeno y aumentar la relación H/C, y de esta manera su poder calorífico. En los bio-crudos obtenidos

por CHT se encuentran presentes diferentes compuestos oxigenados en los cuales priman alcoholes, aldehídos, furfurales, fenoles, residuos del catalizador y residuos despolimerizados de lignina y celulosa (48). La presencia de estos compuestos ocasiona la inestabilidad del bio-crudo, dado que pueden presentarse reacciones de condensación aldólica y otra serie de reacciones que complican su utilización como biocombustible o aditivo para combustibles de origen petroquímico (49).

Los primeros catalizadores probados para el mejoramiento de los biocombustibles por HDO fueron los catalizadores de hidrodesulfuración (HDS) empleados en los procesos petroquímicos que tienen como fases activas Co, Mo, Ni, Fe, entre otros, y como soportes MnO, SiO₂, Zeolitas, Al₂O₃ y carbón activado (50-55).

Cabe anotar que el estudio y uso de carbones activados y materiales carbonosos como soporte y/o catalizadores se ha incrementado en los últimos años por la facilidad de producir materiales con diversidad de características texturales, química superficial, recuperación de la fase activa y el bajo costo (56-58), y entre de estos materiales carbonosos, la utilización de coque como soporte para nuevos catalizadores es de gran interés ya que es un material poroso, con áreas superficiales entre 20 - 300 m²/g, de alta resistencia mecánica e inerte a muchos procesos desarrollados para la producción de combustibles líquidos (59, 60).

En la tabla 1 se presentan diferentes estudios sobre catalizadores diseñados específicamente para la reacción de HDO de compuestos líquidos derivados de biomasa, haciendo énfasis en las condiciones utilizadas en cada ensayo y la conversión hacia productos hidrodesoxigenados.

Tabla 1. Catalizadores utilizados en la reacción de HDO.

REFERENCIA	Catalizador	Condiciones de reacción	Conversión	Observaciones
<p><i>Yuxin Wang et. al. (48):</i></p> <p>From biomass to advanced bio-fuel by catalytic pyrolysis/hydro-processing: Hydrodeoxygenation of bio-oil derived from biomass catalytic pyrolysis</p>	<p>Pt/Zeolita</p> <p>Pt/Al₂O₃</p>	<p>T (K): 473</p> <p>PH₂ (MPa): 4</p> <p>t (h): 0-3</p> <p>Masa cat (g): 1,5</p> <p>Masa Aceite (g): 20,0</p> <p>Reactor: continuo de lecho fijo</p>	<p>% de Oxígeno en productos:</p> <p>Pirólisis rápida: 26,0</p> <p>Pt/Zeolita : 12,4</p> <p>Pt/Al₂O₃: 17,5</p> <p>Pirólisis catalítica: 16,9</p> <p>Pt/Zeolita: 5,0</p> <p>Pt/Al₂O₃: 9,6</p>	<p>La HDO en bio-combustibles presenta muy buenos resultados utilizando el catalizador Pt/ Zeolita</p>
<p><i>Makoto Toba et. al., (61)</i></p> <p>Hydrodeoxygenation of waste vegetable oil over sulfide catalysts</p>	<p>NiMo (NiO: 3,7 % m, MoO₃: 14,0 % m)</p> <p>CoMo (CoO: 3,7 % m, MoO₃: 14,0 % m)</p> <p>NiW (NiO: 4,2 %m, MoO₃: 29,0 %m)</p>	<p>T(K): 523-623</p> <p>PH₂ (MPa): 7</p> <p>t(h): 3</p> <p>Masa cat (g): 0,5</p> <p>Masa Aceite (g): 10,0</p> <p>Reactor: Tipo batch</p>	<p>% hacia productos desoxigenados a 523 K</p> <p>NiMo/Al₂O₃: 99,6 HDO</p> <p>CoMo/Al₂O₃: 99,3 HDO</p> <p>NiW/Al₂O₃: ~100% HDO</p> <p>% hacia productos desoxigenados a 623 K</p> <p>NiMo/Al₂O₃: 99,8 HDO</p> <p>CoMo/Al₂O₃: 99,0 HDO</p> <p>NiW/ Al₂O₃: 99,6 HDO</p>	<p>Los catalizadores NiMo y NiW favorecen la producción de combustibles por HDO, mientras el CoMo la producción de olefinas.</p>

<p><i>Boonyawan Yoosuke et. al. (62)</i></p> <p>Amorphous unsupported Ni-Mo sulfide prepared by one step hydrothermal method for phenol Hydrodeoxygenation</p>	<p>Ni-Mo-S-X, donde $X = \text{Ni}/(\text{Ni} + \text{Mo})$</p> <p>Mo-S, Ni-Mo-S-0,1 Ni-Mo-S-0,2 Ni-Mo-S-0,3 Ni-Mo-S-0,4 Ni-Mo-S-0,6 Ni-S.</p>	<p>T(K): 623</p> <p>PH₂ (MPa): 2,8</p> <p>t(h): 3</p> <p>Masa cat (g): 0,075</p> <p>Masa Aceite (g): 0,3 de fenol y 19,7 de n-decano</p> <p>Reactor: Tipo batch</p>	<p>% de oxígeno removido</p> <p>Mo-S : 69,8</p> <p>Ni-Mo-S-0,1 : 77,3</p> <p>Ni-Mo-S-0,2 : 87,4</p> <p>Ni-Mo-S-0,3 : 95,5</p> <p>Ni-Mo-S-0,4 : 69,2</p> <p>Ni-Mo-S-0,6 : 50,4</p> <p>Ni-S : 33,8</p>	<p>La relación $X = \text{Ni}/(\text{Ni} + \text{Mo})$ presenta un punto máximo en $X = 0,3$, donde se observa una mayor cantidad de oxígeno removido</p>
<p><i>M. Ferrari et. al. (63)</i></p> <p>CoMo/carbon hydrodeoxygenation catalysts: influence of the Hydrogensulfide partial pressure and of the sulfidation temperature</p>	<p>15 % m de MoO₃ y 3 % m de CoO en Carbón activado</p>	<p>T (K): 523-623</p> <p>PH₂ (MPa): 7</p> <p>t (h): 3</p> <p>Masa cat (g): 1,5</p> <p>Masa Aceite (g): 135 mL de mezcla equimolar de guayacol (GU), etildecanoato (ED), 4-metil acetofenona (AF).</p> <p>Reactor: Tipo batch</p>	<p>Conversión hacia fenol de CoMo / carbón activado</p> <p>GU : 19 %</p> <p>ED : 23 %</p> <p>AF : 22 %</p>	<p>La activación del catalizador con H₂S no afecta la conversión de GU.</p>
<p><i>P.E. Ruiz et. al. (64)</i></p>	<p>Mo(X), donde X es la fracción en peso</p>	<p>T(K): 573</p>	<p>Se reporta una conversión máxima de guayacol hacia</p>	<p>La cantidad de grupos oxigenados en la</p>

Guaiacol hydrodeoxygenation on MoS ₂ catalysts: Influence of activated carbon supports	Mo (0,2)/C-1 Mo (0,5)/C-1 Mo (0,1)/C-2 Mo (0,5)/C-2	PH ₂ (MPa): 5 t(h): 4 Masa cat (g): 0,25 Masa Aceite (g): 2,87 de guayacol con 0,7712 g de hexadecanol como estándar interno en 100 mL de decalina. Reactor: Tipo batch	productos reducidos por hidrógeno y ausentes de oxígeno del 30% para los cuatro catalizadores	superficie del carbón desfavorece la dispersión de la fase activa.
<i>Maria Ferrari et. al. (65)</i> Influence of the active phase loading in carbon supported molybdenum–cobalt catalysts for Hydrodeoxygenation reactions.	Co _x Mo _y , donde X,Y son los porcentajes en peso Mo6 Mo9 Mo12 Mo15 Co1,2Mo6 Co1,8Mo9 Co2,4Mo12 Co3Mo15	T(K): 553 PH ₂ (MPa): 7 t(h): 2,5 Masa cat (g): 1,5 Masa Aceite (g): 16 g de guayacol, 16 g etildecanoato, 16 g 4-metilacetofenona y 570 de <i>p</i> -xileno. Reactor: Tipo batch	Se reporta una conversión máxima de guayacol del 19% para los catalizadores Co _x Mo _y	La cantidad de fase activa depositada no es proporcional a la conversión. La dispersión sobre el soporte si favorece la reacción de HDO.

<p><i>Kyung C. Kwon et. al. (66)</i></p> <p>Catalytic deoxygenation of liquid biomass for hydrocarbon fuels.</p>	<p>NiMo/γ-Al₂O₃</p>	<p>T(K): 573-673</p> <p>PH₂ (MPa): 1,8-8,5</p> <p>t(h): 0,5-1,0</p> <p>Masa cat (g): 0-0,2</p> <p>Masa Aceite (g): 2 g de aceite de canola.</p> <p>Reactor: Tipo batch</p>	<p>Se analizan los parámetros de T, P, t y cantidad de catalizador por separado. 623 K, 4,6 MPa, 1,0 h y 0,102 g de catalizador se encuentran las mejores condiciones para obtención de hidrocarburos</p>	<p>No utilizan diseño experimental.</p>
<p><i>Yuxin Wang et. al. (67)</i></p> <p>Hydrodeoxygenation of dibenzofuran over noble metal supported on mesoporous zeolite</p>	<p>Pt/ZSM-5</p> <p>Pt/Al₂O₃</p>	<p>T(K): 473</p> <p>PH₂ (MPa): 4</p> <p>t(h): 0-3</p> <p>Masa cat (g): 1,5</p> <p>Masa Aceite (g): solución de dibenzofurano (3 % m) en n-tridecano.</p> <p>Reactor: Continuo de lecho fijo</p>	<p>Porcentaje de HDO de dibenzofurano.</p> <p>Pt/MZ-5 : 98,3</p> <p>Pt/Al₂O₃: 82,6</p> <p>Pt/ZSM-5 : 77,9</p>	<p>El platino como fase activa funciona muy bien en catalizadores de HDO</p>
<p><i>C. Sepúlveda et. al. (68)</i></p> <p>Hydrodeoxygenation of 2-methoxyphenol over Mo₂N catalysts supported on activated carbons</p>	<p>Mo₂N</p> <p>Mo₂N/Cudu</p> <p>Mo₂N/Pica</p> <p>Mo₂N/Norit</p>	<p>T(K): 573</p> <p>PH₂ (MPa): 5</p> <p>t(h): 4-6</p> <p>Masa cat (g): 0,2</p>	<p>% de guayacol convertido a otros productos</p> <p>Mo₂N: 4</p> <p>Mo₂N/Cudu: 5</p>	<p>Se discute sobre la dispersión de la fase activa sobre los soportes y como esta no se puede correlacionar con</p>

		Masa Aceite (g): 28 g guayacol em 100 mL de decalina y 7,72 g de hexadecano como estándar interno Reactor: Tipo batch	Mo ₂ N/Pica: 3 Mo ₂ N/Nori: 10	
<i>H.Y. Zhao et. al. (69)</i> Hydrodeoxygenation of guaiacol as model compound for pyrolysis oil on transition metal phosphide hydroprocessing catalysts	Ni ₂ P/SiO ₂ Co ₂ P/SiO ₂ WP/SiO ₂ Pd/Al ₂ O ₃ CoMo / Al ₂ O ₃	T(K): 573 P _{H2} (MPa): 4 t(h): 6 Masa cat (g): 0,3 Masa Aceite (g): 3 g de guayacol. Reactor: Tipo batch	% de Conversión de guayacol a otros productos Ni ₂ P/SiO ₂ : 19 Co ₂ P/SiO ₂ : 35 WP/SiO ₂ : 12 Pd/Al ₂ O ₃ : 70 CoMo/ Al ₂ O ₃ : 1	Se utiliza “Turnover Frequency” para evaluar los catalizadores
<i>Anna L. Jongerius et. al. (70)</i> CoMo sulfide-catalyzed hydrodeoxygenation of lignin model compounds: An extended reaction network for the conversion of monomeric and dimeric substrates.	Sulfide CoMo / Al ₂ O ₃	T(K): 573 P _{H2} (MPa): 4 t(h): 4 Masa cat (g): 0,15 Masa Aceite (g): 1,5 g de guayacol. 0,5 hexadecano como estándar interno, 30 g de dodecano como solvente.	35 % de conversión hacia productos de HDO de guayacol	La HDO se lleva a cabo primero por una demetilación seguida por la deoxigenación.

		Reactor: Tipo batch		
<i>R.N. Olcese, et. al. (55)</i> Gas-phase hydrodeoxygenation of guaiacol over Fe/SiO ₂ catalyst	Fe/SiO ₂	T(K): 673 PH ₂ (MPa): 0,1 Reactor de lecho fijo de flujo continuo Concentración de gas de 1% guayacol, 9 % Ar, 90 % H ₂ , relación de [g _{catalizador} /(g _{guayacol} /hora)] = 1.5.	Conversión hacia productos de HDO : 74 % Formación hacia BTX (benceno, tolueno, xileno): 38 %	Utiliza otro tipo de reactor y compara el catalizador con otros reportados. Introduce el término BTX para referirse al proceso de HDO.

De la información reportada en la tabla 1 se observa que los catalizadores soportados sobre sílica, alúmina, zeolitas y carbones activados que utilizan Níquel y Molibdeno como fase activa presentan conversiones a productos de HDO entre el 5 y el 40 % y que pueden mejorarse hasta un 90 % con un tratamiento de sulfidación de los metales para la reacción. También se observan las distintas condiciones para cada uno de los ensayos, variando la presión inicial de H₂ entre 2,8 y 7,0 MPa, la temperatura de reacción entre 473 y 673 K, el tiempo de residencia entre 0,1 y 6,0 h, el tipo de reactor y la relación entre la cantidad de catalizador utilizado y el compuesto a deshidrodesoxigenar, que varía entre 0,01 y 0,10.

En el trabajo de Castro y colaboradores(49) se determinaron las condiciones de conversión del pasto Pennisetum (*Glaucum* \times *Purpureum*) hacia bio-crudo y se realizó un estudio con el fin de caracterizar y entender su comportamiento químico. Se encontró que los aceites maltoides (AM) extraídos representan cerca del 50 % del bio-crudo obtenido, siendo la fracción más prometedora en la obtención de biocombustibles, pero presenta problemas de inestabilidad evidenciado por su alto contenido de oxígeno en grupos funcionales reactivos como fenoles, cetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos y compuestos α - β insaturados, que junto a radicales libres y residuos de catalizador logran experimentar reacciones de polimerización.

En este trabajo se continuará con la línea de investigación en la producción de biocombustibles por CHT buscando el mejoramiento de la fracción de AM, mediante la optimización de las condiciones experimentales propuestas para su obtención y un posterior hidrotratamiento catalítico con el uso de un catalizador de níquel y/o molibdeno sulfurados soportados sobre coque que logre aumentar el poder calorífico, disminuir el contenido de oxígeno y aumentar el contenido de hidrógeno, permitiendo de esta manera obtener una mezcla de compuestos con alto poder energético y baja viscosidad, que por sí sola o en una composición determinada podría utilizarse en motores de combustión.

Referencias

1. Demirbas, A. (2009) Political, economic and environmental impacts of biofuels: A review, *Applied Energy* 86, Supplement 1, S108-S117.
2. Demirbas, A. (2011) Competitive liquid biofuels from biomass, *Applied Energy* 88, 17-28.
3. Federación nacional de biocombustibles de Colombia-ETANOL. <http://www.fedebiocombustibles.com/v3/nota-web-id-487.htm>
4. Ferreira, S. L. C., Bruns, R. E., Ferreira, H. S., Matos, G. D., David, J. M., Brandão, G. C., da Silva, E. G. P., Portugal, L. A., dos Reis, P. S., Souza, A. S., and dos Santos, W. N. L. (2007) Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods, *Analytica Chimica Acta* 597, 179-186.
5. Tsyganenko, A. A., Can, F., Travert, A., and Mauge, F. (2004) FTIR study of unsupported molybdenum sulfide—in situ synthesis and surface properties characterization, *Applied Catalysis A: General* 268, 189-197.
6. Schmieder, H., Abeln, J., Boukis, N., Dinjus, E., Kruse, A., Kluth, M., Petrich, G., Sadri, E., and Schacht, M. (2000) Hydrothermal gasification of biomass and organic wastes, *The Journal of Supercritical Fluids* 17, 145-153.
7. Pinheiro, A., Hudebine, D., Dupassieux, N., and Geantet, C. (2009) Impact of Oxygenated Compounds from Lignocellulosic Biomass Pyrolysis Oils on Gas Oil Hydrotreatment, *Energy & Fuels* 23, 1007-1014.
8. Mikulec, J., Cvangroš, J., Joríková, L., Banič, M., and Kleinová, A. (2010) Second generation diesel fuel from renewable sources, *Journal of Cleaner Production* 18, 917-926.
9. Fogassy, G., Thegarid, N., Toussaint, G., van Veen, A. C., Schuurman, Y., and Mirodatos, C. (2010) Biomass derived feedstock co-processing with vacuum gas oil for second-generation fuel production in FCC units, *Applied Catalysis B: Environmental* 96, 476-485.
10. Al-Ayed, O. S., Suliman, M. R., and Rahman, N. A. (2010) Kinetic modeling of liquid generation from oil shale in fixed bed retort, *Applied Energy* 87, 2273-2277.
11. Lisitsyn, A. P. (2009) Patterns of rapid and extremely rapid (avalanche) sedimentation: implications for marine oil and gas generation, *Russian Geology and Geophysics* 50, 278-298.
12. Naik, S. N., Goud, V. V., Rout, P. K., and Dalai, A. K. (2010) Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14, 578-597.
13. (2005) Second-generation PTFE engine oil seal offers space and cost savings, *Sealing Technology* 2005, 2.
14. Walther, G., Schatka, A., and Spengler, T. S. (2012) Design of regional production networks for second generation synthetic bio-fuel – A case study in Northern Germany, *European Journal of Operational Research* 218, 280-292.
15. González-García, S., Gasol, C. M., Gabarrell, X., Rieradevall, J., Moreira, M. T., and Feijoo, G. (2009) Environmental aspects of ethanol-based fuels from *Brassica carinata*: A case study of second generation ethanol, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13, 2613-2620.
16. Sharan, I., and Balasubramanian, R. (2012) Integrated generation and transmission expansion planning including power and fuel transportation constraints, *Energy Policy* 43, 275-284.
17. Wang, L., Weller, C. L., Jones, D. D., and Hanna, M. A. (2008) Contemporary issues in thermal gasification of biomass and its application to electricity and fuel production, *Biomass and Bioenergy* 32, 573-581.
18. Song, T., Wu, J., Shen, L., and Xiao, J. (2012) Experimental investigation on hydrogen production from biomass gasification in interconnected fluidized beds, *Biomass and Bioenergy* 36, 258-267.

19. Shen, L., Gao, Y., and Xiao, J. (2008) Simulation of hydrogen production from biomass gasification in interconnected fluidized beds, *Biomass and Bioenergy* 32, 120-127.
20. Rapagnà, S., Jand, N., Kiennemann, A., and Foscolo, P. U. (2000) Steam-gasification of biomass in a fluidised-bed of olivine particles, *Biomass and Bioenergy* 19, 187-197.
21. White, J. E., Catallo, W. J., and Legendre, B. L. (2011) Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 91, 1-33.
22. Williams, P. T., and Horne, P. A. (1995) The influence of catalyst type on the composition of upgraded biomass pyrolysis oils, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 31, 39-61.
23. Lu, Q., Dong, C.-q., Zhang, X.-m., Tian, H.-y., Yang, Y.-p., and Zhu, X.-f. (2011) Selective fast pyrolysis of biomass impregnated with ZnCl₂ to produce furfural: Analytical Py-GC/MS study, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 90, 204-212.
24. Liu, Z., and Zhang, F.-S. (2008) Effects of various solvents on the liquefaction of biomass to produce fuels and chemical feedstocks, *Energy Conversion and Management* 49, 3498-3504.
25. Toor, S. S., Rosendahl, L., and Rudolf, A. (2011) Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies, *Energy* 36, 2328-2342.
26. Maldas, D., and Shiraishi, N. (1997) Liquefaction of biomass in the presence of phenol and H₂O using alkalis and salts as the catalyst, *Biomass and Bioenergy* 12, 273-279.
27. Yuan, X., Cao, H., Li, H., Zeng, G., Tong, J., and Wang, L. (2009) Quantitative and qualitative analysis of products formed during co-liquefaction of biomass and synthetic polymer mixtures in sub- and supercritical water, *Fuel Processing Technology* 90, 428-434.
28. Minowa, T., Kondo, T., and Sudirjo, S. T. (1998) Thermochemical liquefaction of indonesian biomass residues, *Biomass and Bioenergy* 14, 517-524.
29. Yanik, J., Ebale, S., Kruse, A., Saglam, M., and Yüksel, M. (2007) Biomass gasification in supercritical water: Part 1. Effect of the nature of biomass, *Fuel* 86, 2410-2415.
30. Duan, P., and Savage, P. E. (2011) Catalytic hydrotreatment of crude algal bio-oil in supercritical water, *Applied Catalysis B: Environmental* 104, 136-143.
31. Carrier, M., Loppinet-Serani, A., Absalon, C., Marias, F., Aymonier, C., and Mench, M. (2011) Conversion of fern (*Pteris vittata* L.) biomass from a phytoremediation trial in sub- and supercritical water conditions, *Biomass and Bioenergy* 35, 872-883.
32. Calzavara, Y., Jousset-Dubien, C., Boissonnet, G., and Sarrade, S. (2005) Evaluation of biomass gasification in supercritical water process for hydrogen production, *Energy Conversion and Management* 46, 615-631.
33. Letellier, S., Marias, F., Cezac, P., and Serin, J. P. (2010) Gasification of aqueous biomass in supercritical water: A thermodynamic equilibrium analysis, *The Journal of Supercritical Fluids* 51, 353-361.
34. Barbier, J., Charon, N., Dupassieux, N., Loppinet-Serani, A., Mahé, L., Ponthus, J., Courtiade, M., Ducrozet, A., Fonverne, A., and Cansell, F. (2011) Hydrothermal conversion of glucose in a batch reactor. A detailed study of an experimental key-parameter: The heating time, *The Journal of Supercritical Fluids* 58, 114-120.
35. Wei, X., Ogata, E., Zong, Z., Zhou, S., Qin, Z., Liu, J., Shen, K., and Li, H. (2000) Advances in the study of hydrogen transfer to model compounds for coal liquefaction, *Fuel Processing Technology* 62, 103-107.
36. Kuhlmann, E. J., Jung, D. Y., Guptill, R. P., Dyke, C. A., and Zang, H. K. (1985) Coal liquefaction using a hydrogenated creosote oil solvent: H-atom transfer from hydrogen donor components in the solvent, *Fuel* 64, 1552-1557.
37. Godo, M., Saito, M., Ishihara, A., and Kabe, T. (1998) Elucidation of coal liquefaction mechanisms using a tritium tracer method: hydrogen exchange reaction of solvents with tritiated molecular hydrogen in the presence and absence of H₂S, *Fuel* 77, 947-952.
38. Hillman, D. Z., and Weller, S. W. (1986) Characterization of liquefaction products: evolution of carbon dioxide and water during low-temperature oxidation, *Fuel Processing Technology* 12, 243-252.

39. Warzinski, R. P., Lee, C.-H., and Holder, G. D. (1992) Supercritical-fluid solubilization of catalyst precursors: The solubility and phase behavior of molybdenum hexacarbonyl in supercritical carbon dioxide and application to the direct liquefaction of coal, *The Journal of Supercritical Fluids* 5, 60-71.
40. Kuhlmann, B., Arnett, E. M., and Siskin, M. (1994) Classical Organic Reactions in Pure Superheated Water, *The Journal of Organic Chemistry* 59, 3098-3101.
41. Djokic, M. R., Dijkmans, T., Yildiz, G., Prins, W., and Van Geem, K. M. (2012) Quantitative analysis of crude and stabilized bio-oils by comprehensive two-dimensional gas-chromatography, *Journal of Chromatography A* 1257, 131-140.
42. Zaki, N. N. (1997) Surfactant stabilized crude oil-in-water emulsions for pipeline transportation of viscous crude oils, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 125, 19-25.
43. Oh, K., Ring, T. A., and Deo, M. D. (2004) Asphaltene aggregation in organic solvents, *Journal of Colloid and Interface Science* 271, 212-219.
44. Okuda, K., Ohara, S., Umetsu, M., Takami, S., and Adschiri, T. (2008) Disassembly of lignin and chemical recovery in supercritical water and p-cresol mixture: Studies on lignin model compounds, *Bioresource Technology* 99, 1846-1852.
45. Lanzalunga, O., and Bietti, M. (2000) Photo- and radiation chemical induced degradation of lignin model compounds, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 56, 85-108.
46. Güllü, D., and Demirbaş, A. (2001) Biomass to methanol via pyrolysis process, *Energy Conversion and Management* 42, 1349-1356.
47. Lopretti, M., Cabella, D., Morais, J., and Rodrigues, A. (1998) Demethoxylation of lignin-model compounds with enzyme extracts from *Gloeophyllum trabeum*, *Process Biochemistry* 33, 657-661.
48. Wang, Y., He, T., Liu, K., Wu, J., and Fang, Y. (2012) From biomass to advanced bio-fuel by catalytic pyrolysis/hydro-processing: Hydrodeoxygenation of bio-oil derived from biomass catalytic pyrolysis, *Bioresource Technology* 108, 280-284.
49. Castro, A., (2011) Estudio de la naturaleza química de biocrudos obtenidos mediante licuefacción hidrotérmica de biomasa lignocelulósica. Tesis Doctoral. Universidad Nacional de Colombia.
50. Choudhary, T. V., and Phillips, C. B. (2011) Renewable fuels via catalytic hydrodeoxygenation, *Applied Catalysis A: General* 397, 1-12.
51. Dupont, C., Lemeur, R., Daudin, A., and Raybaud, P. (2011) Hydrodeoxygenation pathways catalyzed by MoS₂ and NiMoS active phases: A DFT study, *Journal of Catalysis* 279, 276-286.
52. Bouassida, A., and Tanielian, C. (1981) Importance de la sulfuration dans l'apparition de l'effet promoteur du cobalt des catalyseurs d'hydrodésulfuration Mo-Co-Al₂O₃, *Journal of the Less Common Metals* 81, 207-220.
53. Bouassida, A., Tanielian, C., and Bernier, J. C. (1980) Actions réciproques du cobalt et du molybdène sur le processus de réduction par l'hydrogène des catalyseurs d'hydrodésulfuration Mo-Co-Al₂O₃, *Journal of the Less Common Metals* 72, 291-305.
54. Li, K., Wang, R., and Chen, J. (2011) Hydrodeoxygenation of Anisole over Silica-Supported Ni₂P, MoP, and NiMoP Catalysts, *Energy & Fuels* 25, 854-863.
55. Olcese, R. N., Bettahar, M., Petitjean, D., Malaman, B., Giovanella, F., and Dufour, A. (2012) Gas-phase hydrodeoxygenation of guaiacol over Fe/SiO₂ catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental* 115-116, 63-73.
56. Karagöz, S., Tay, T., Ucar, S., and Erdem, M. (2008) Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption, *Bioresource Technology* 99, 6214-6222.
57. Liou, T.-H. (2010) Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation, *Chemical Engineering Journal* 158, 129-142.
58. Meryemoglu, B., Irmak, S., Hesenov, A., and Erbatur, O. Preparation of activated carbon supported Pt catalysts and optimization of their catalytic activities for hydrogen gas production

- from the hydrothermal treatment of biomass-derived compounds, *International Journal of Hydrogen Energy*.
59. Ordóñez, S., Sastre, H., and Díez, F. V. (2001) Thermogravimetric determination of coke deposits on alumina-supported noble metal catalysts used as hydrodechlorination catalysts, *Thermochimica Acta* 379, 25-34.
 60. Querini, C. A., and Fung, S. C. (1994) Temperature-programmed oxidation technique: kinetics of coke-O₂ reaction on supported metal catalysts, *Applied Catalysis A: General* 117, 53-74.
 61. Toba, M., Abe, Y., Kuramochi, H., Osako, M., Mochizuki, T., and Yoshimura, Y. (2011) Hydrodeoxygenation of waste vegetable oil over sulfide catalysts, *Catalysis Today* 164, 533-537.
 62. Yoosuk, B., Tumnantong, D., and Prasassarakich, P. (2012) Amorphous unsupported Ni-Mo sulfide prepared by one step hydrothermal method for phenol hydrodeoxygenation, *Fuel* 91, 246-252.
 63. Ferrari, M., Bosmans, S., Maggi, R., Delmon, B., and Grange, P. (2001) CoMo/carbon hydrodeoxygenation catalysts: influence of the hydrogen sulfide partial pressure and of the sulfidation temperature, *Catalysis Today* 65, 257-264.
 64. Ruiz, P. E., Frederick, B. G., De Sisto, W. J., Austin, R. N., Radovic, L. R., Leiva, K., García, R., Escalona, N., and Wheeler, M. C. (2012) Guaiacol hydrodeoxygenation on MoS₂ catalysts: Influence of activated carbon supports, *Catalysis Communications* 27, 44-48.
 65. Ferrari, M., Delmon, B., and Grange, P. (2002) Influence of the active phase loading in carbon supported molybdenum-cobalt catalysts for hydrodeoxygenation reactions, *Microporous and Mesoporous Materials* 56, 279-290.
 66. Kwon, K. C., Mayfield, H., Marolla, T., Nichols, B., and Mashburn, M. (2011) Catalytic deoxygenation of liquid biomass for hydrocarbon fuels, *Renewable Energy* 36, 907-915.
 67. Wang, Y., Fang, Y., He, T., Hu, H., and Wu, J. (2011) Hydrodeoxygenation of dibenzofuran over noble metal supported on mesoporous zeolite, *Catalysis Communications* 12, 1201-1205.
 68. Sepúlveda, C., Leiva, K., García, R., Radovic, L. R., Ghampson, I. T., DeSisto, W. J., Fierro, J. L. G., and Escalona, N. (2011) Hydrodeoxygenation of 2-methoxyphenol over Mo₂N catalysts supported on activated carbons, *Catalysis Today* 172, 232-239.
 69. Zhao, H. Y., Li, D., Bui, P., and Oyama, S. T. (2011) Hydrodeoxygenation of guaiacol as model compound for pyrolysis oil on transition metal phosphide hydroprocessing catalysts, *Applied Catalysis A: General* 391, 305-310.
 70. Jongerius, A. L., Jastrzebski, R., Bruijninx, P. C. A., and Weckhuysen, B. M. (2012) CoMo sulfide-catalyzed hydrodeoxygenation of lignin model compounds: An extended reaction network for the conversion of monomeric and dimeric substrates, *Journal of Catalysis* 285, 315-323.

Capítulo 1

Optimización de la producción de aceites maltoides extraídos del bio-crudo obtenido por conversión hidrotérmica a condiciones supercríticas de pasto *Pennisetum (Glaucum x Purpureum)*.

Resumen

En esta tesis se utiliza la metodología de superficie de respuesta para optimizar las condiciones experimentales en producción de aceites maltoides obtenidos por conversión hidrotérmica a condiciones supercríticas de pasto *Pennisetum (Glaucum x Purpureum)*. Se trabaja con base en un diseño de experimentos Box – Behnken de 15 ensayos, 3 puntos centrales y 12 ensayos que conforman un bloque, en el cual se varía la cantidad de catalizador (0,8-1,4), el tiempo de residencia (30-90 min) y la cantidad de pasto (20-40 g) en un reactor Autoclave Engineers® de 280 mL, manteniendo constante la cantidad de agua (120 mL de agua desionizada). Mediante el programa estadístico STATGRAPHICS Centurion XVI® se realiza el análisis de la varianza de los datos y se obtienen las condiciones para la máxima producción de aceites maltoides. Se encuentra que las condiciones óptimas son 0,8 eq/L de K₂CO₃, 63,48 minutos de reacción y 29,80 g de pasto *Pennisetum (Glaucum x Purpureum)* con 120 mL de agua desionizada, condiciones a las cuales se obtienen 4,1622 g de AM, un 22,4 % más que la máxima cantidad de AM obtenidos a las condiciones iniciales.

Palabras clave: Diseño Box – Behnken, superficie de respuesta, conversión hidrotérmica, condiciones supercríticas, aceites maltoides.

1. Introducción

La conversión de biomasa hacia combustibles líquidos presenta gran interés en el ámbito investigativo considerando la disminución en las reservas de petróleo a nivel mundial y el desarrollo de técnicas prácticas y eficientes para su procesamiento con el uso del agua. La conversión hidrotérmica (CHT) de biomasa es una de las tecnologías más promisorias, ya que el empleo de agua que actúa como solvente, reactante y catalizador ha mostrado grandes rendimientos en estos procesos de transformación (1-4). El agua a altas presiones y temperaturas se utiliza en la gasificación hacia la producción de combustibles gaseosos como hidrógeno y metano, la producción de combustibles líquidos como bioetanol, biodiesel o biometanol y la producción de combustibles sólidos como el denominado “charcoal” (5). La diferencia principal entre estos tres procesos típicos, es la temperatura y presión de trabajo, ya que las propiedades físicas y químicas del agua cambian drásticamente, favoreciendo procesos de gasificación, licuefacción o carbonización. A condiciones normales, 298 K y 1 atm, el agua tiene una densidad de 1,000 g/cm³, una constante dieléctrica de 80 y un K_w de 10⁻¹⁴ mol²/kg², lo que indica que es un solvente relativamente denso, con facilidad de solvatar moléculas polares y con una baja disociación de hidronios e hidroxilos que le dan ciertas características ácido-base. Cuando se trabaja a condiciones supercríticas, es decir, 647 K y 22,1 MPa, estas propiedades cambian drásticamente; la densidad disminuye hasta 0,322 g/cm³, lo que favorece el poder de solvatación de materia orgánica, la constante dieléctrica es de 2,5, un valor cercano al del benceno a temperatura ambiente, por lo tanto la solubilidad de compuestos orgánicos de baja polaridad aumenta considerablemente, y la K_w aumenta 10⁻¹¹ mol²/kg², tres órdenes de magnitud, que se reflejan en una mayor cantidad de hidronios e hidroxilos que permiten una mayor hidrólisis de lignina, celulosa y hemicelulosa (6-8). Teniendo en cuenta lo mencionado anteriormente y las ventajas que presenta el agua por sí sola, baja toxicidad, abundancia y precio, entre otras, la CHT a condiciones supercríticas es una alternativa que, en los últimos años, se estudia en la búsqueda de combustibles líquidos y/o gaseosos a partir de biomasa lignocelulósica (9).

La CHT de biomasa a condiciones supercríticas genera 4 fases, una fase gaseosa compuesta principalmente por dióxido de carbono, hidrógeno, monóxido de carbono y metano, una sólida que se atribuye generalmente a biomasa carbonizada, y dos líquidas, una acuosa y otra lipofílica (10). La fase lipofílica es aquella que recibe el nombre de bio-crudo, debido a que presenta propiedades químicas y físicas similares al crudo de origen fósil (11, 12). Debido a esta similitud es posible separar el bio-crudo según la naturaleza química de sus componentes en tres fracciones, aceites maltoides (AM), asfaltoides (Asf) y compuestos multifuncionales o pre-asfaltoides (P-Asf) (13). Los aceites maltoides son la fracción orgánica de menor polaridad, donde se encuentran principalmente hidrocarburos y compuestos oxigenados de 5 a 15 átomos de carbono que representan entre el 20-60 % del bio-crudo (14). Los asfaltoides se caracterizan por tener un peso molecular promedio mayor, una polaridad y un

contenido de oxígeno mayor que la de los AM (13) y los pre-asfaltoides son la fracción más polar, con mayor contenido de oxígeno y mayor masa molecular promedio (15).

La búsqueda de biocombustibles basados en la transformación de biomasa que logren competir con los combustibles de origen petroquímico actualmente tiene como uno de sus ejes principales la selección de materias primas que presenten alto contenido energético, rápido crecimiento y producción, y principalmente que no pongan en riesgo la seguridad alimentaria (16). Hasta la fecha se han probado distintos tipos de biomasa como el estiércol de ganado (17), algas (18), aguas residuales (19), residuos agrícolas y basura doméstica (20). En este sentido, en el laboratorio de investigación en energía y combustibles (LICE) ya se han realizado estudios sobre diferentes tipos de biomasa, encontrando que el pasto *Pennisetum* (*Glaucum* \times *Purpureum*) es una fuente energética apropiada para producir biocombustibles, ya que además de cumplir con los requisitos mencionados anteriormente, presenta los mejores resultados en los ensayos de conversión hidrotérmica a condiciones supercríticas (2).

El resumen de las características principales del pasto se encuentra en la tabla 1. En esta se observa un alto contenido de materia volátil el cual es buen indicador de la facilidad con que ésta puede convertirse en productos de degradación, característica deseable y que ocasiona la aparición de moléculas pequeñas que posiblemente forman en parte el biocrudo. En las cenizas del pasto los elementos potasio, calcio, silicio y cloro predominan sobre los demás. La alta presencia de elementos alcalinos es beneficiosa para el proceso de conversión hidrotérmica dado que estos elementos catalizan la reacción. En el análisis elemental se destaca el bajo porcentaje de nitrógeno y azufre, garantizando que los productos de CHT puedan catalogarse como combustibles limpios, ya que una posible combustión generaría NO_x y SO_x dentro del rango de lo permitido (21). En el análisis nutricional los altos contenidos de celulosa, hemicelulosa y azúcares en base seca indican la viabilidad de esta biomasa para utilizarse en el proceso de CHT.

Tabla 1. Caracterización del pasto *Pennisetum (Glaucum × Purpureum)*

Análisis Próximo		Cenizas		Análisis elemental		Composición nutricional	
	(%m/m)	Elemento	%	Elemento	%	Componente	%m/m
Humedad	8,17	K	36	C	46,43	Humedad [∞]	79,33
Volátiles*	73,44	Si	28	H	6,09	Celulosa*	31,80
C.Fijo *	15,83	Ca	16	N	0,97	Hemicelulosa*	15,90
Cenizas*	10,73	P	3	S	0,15	Lignina*	7,20
		Cl	14	Cenizas	10,73	Proteína cruda*	16,25
		Mg	2	O®	35,63	Azúcares*	12,20
		Otros	<1			Extracto etéreo*	4,98
						Cenizas y otros*®	11,67

*Base seca ®calculado por diferencia ∞ Pasto recién cortado (pasto verde)

Teniendo en cuenta las interesantes características que presenta la fracción de AM extraídos del bio-crudo obtenido por CHT a condiciones supercríticas de una materia prima de origen lignocelulósico, como lo es el pasto *Pennisetum (Glaucum × Purpureum)* (2), que la postula como la fracción más promisoría para la producción de combustibles líquidos y las ventajas mencionadas anteriormente de la CHT a condiciones supercríticas, en el presente trabajo se utiliza un diseño de experimentos para optimizar y estudiar la influencia de tres variables independientes, masa de catalizador, tiempo de reacción y cantidad de biomasa utilizada en el proceso de obtención de la fracción de AM a partir de pasto *Pennisetum (Glaucum × Purpureum)*.

2. Materiales y métodos

2.1 Materiales

El pasto *Pennisetum (Glaucum × Purpureum)* se seca en un horno a una temperatura de 333 K por 48 h. Se lleva a un molino de rodillos hasta obtener fragmentos menores a 1 cm³ (Laboratorio de Productos Naturales Vegetales, Universidad Nacional de Colombia – Sede Bogotá). Luego se toman los trozos y se pulverizan en un esmeril con disco de lija 24 y se clasifican por tamaño en una serie de tamices Tyler, separando la fracción con un tamaño inferior a 0,5 mm para los ensayos de CHT. Para los ensayos se utiliza agua desionizada y K₂CO₃ de la casa Sigma-Aldrich. El gas de purga es nitrógeno con grado de pureza 5,0.

2.2 Sistema de reacción

Los ensayos de licuefacción hidrotérmica se realizan en un reactor Autoclave Engineers® de 280 mL con agitación magnética y sistema de calentamiento eléctrico controlado por un equipo Watlow® 1/32 DIN serie SD, programado con una rampa de 10 °C/min.

El diagrama del sistema de reacción utilizado para la ejecución de cada ensayo se observa en la figura 1. Antes y después de cada reacción el reactor E-1, su cubierta y el agitador se lava con agua destilada y 2-butanona con el fin de eliminar residuos. Los reactantes se cargan al reactor (E-1), que una vez sellado se introduce en el horno. Se abren las válvulas en el siguiente orden V-4, V-3, V-1 y V-2 para purgar el sistema con nitrógeno UAP durante 3 min a un caudal de 10 ml/min. Pasados los 3 min se cierra la válvula V-1 para presurizar el sistema hasta 2,72 kPa. La temperatura y presión se monitorean mediante el registro de lecturas hechas en el controlador I-3 y el manómetro I-1. Transcurrido el tiempo de reacción, el cual empieza a contar una vez se alcanzan la temperatura y presión supercrítica, se retira el horno E-1 y se permite el paso de agua por E-2, accionando la válvula V-10 para permitir la refrigeración del sistema. Alcanzada la temperatura ambiente se despresuriza el sistema abriendo V-2 (2).

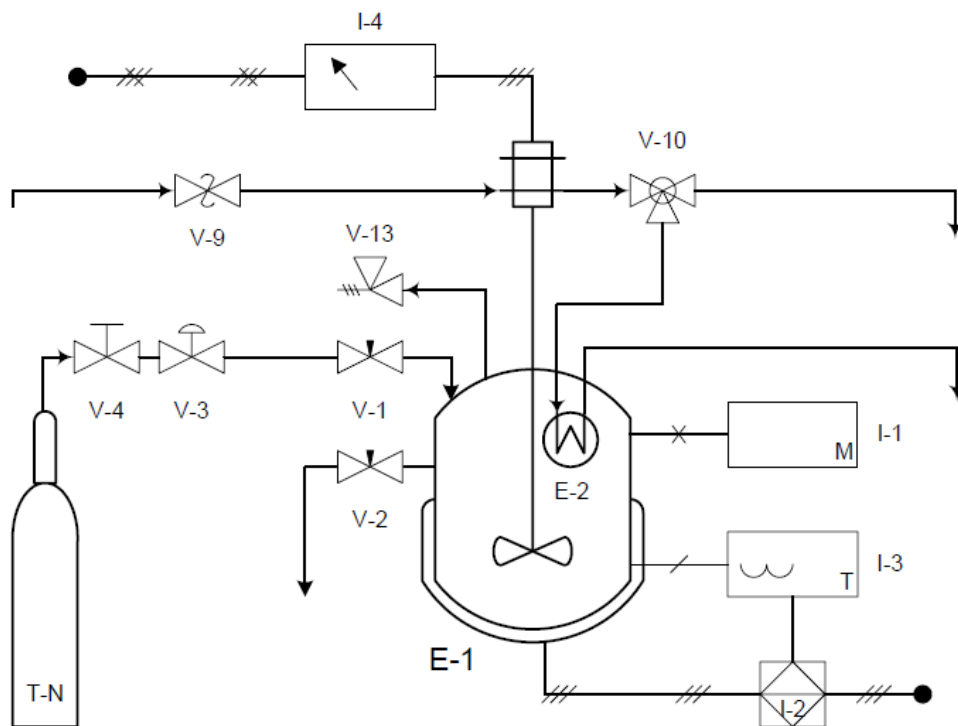


Figura 1. Diagrama del sistema de reacción para CHT

El biocrudo y residuo sólido se separan de los productos acuosos con papel filtro (S&S®, 7 micrómetros). El papel filtro se sella y se sumerge en 150 mL de n-heptano. El sistema de extracción se introduce en un baño con ultrasonido por 90 min. Luego se centrifuga por 20 min a 3500 rpm, denominando el sobrenadante como la fracción de AM (o maltenos según ASTM D-4124).

2.3 Diseño experimental

El diseño Box-Behnken (BBD) es un diseño rotativo, independiente y cuadrático con puntos en los que las combinaciones de variables se encuentran en los puntos medios de los bordes del espacio variable y en el centro (22). Junto con la metodología de superficie de respuesta (MSR) permite investigar el efecto de tres variables independientes como son la cantidad de catalizador, X_1 (0.8-1.4 eq/L), el tiempo de reacción, X_2 (30-90 min) y la cantidad de pasto utilizado, X_3 (20-40 g), y determinar las condiciones óptimas para la máxima obtención de AM por CHT a condiciones supercríticas (23). Los experimentos son realizados según BBD con tres factores y tres niveles codificados como -1, 0, +1. Los códigos se asignan por la siguiente ecuación (24):

$$x_i = \frac{X_i - X_z}{\Delta X_i}$$

$$i = 1, 2, 3 \dots k$$

Donde x_i es el valor adimensional de una variable independiente; X_i es el valor real de la variable independiente; X_z es el valor real de una variable independiente en el punto central y ΔX_i es el tamaño de paso de la variable i .

El diseño experimental consiste de 15 experimentos con tres puntos centrales (tabla 2). El número de experimentos (N) se calcula con la siguiente ecuación:

$$N = K^2 + K + C_p$$

Donde K es el número de factores y C_p es el número de réplicas del punto central (25). El programa estadístico STATGRAPHICS centurión XVI® se utiliza para realizar el análisis de datos. Para realizar la optimización del proceso se selecciona el siguiente modelo cuadrático:

$$Y = B_0 + \sum B_i X_i + \sum B_{ii} X_i^2 + \sum B_{ij} X_i X_j$$

Donde Y es la respuesta, B_0 , B_i , B_{ii} y B_{ij} representan el intercepto, los coeficientes lineales, los coeficientes cuadráticos y los efectos de interacción entre variables respectivamente. Los términos

significativos en el modelo se encontraron por el análisis de varianza (ANOVA) y la significancia determinada según el estadístico Valor- P.

Tabla 2. Valores codificados y reales para el diseño Box –Behnken. Resultados observados y calculados por el modelo.

Valores Codificados			Valores Experimentales			Valores de AM (g)	
X1	X2	X3	Cat. (eq/L)	Tiempo (min)	Pasto (g)	Observados	Del modelo
0	0	0	1,1	60	30	3,270	3,343
0	0	0	1,1	60	30	3,359	3,343
0	0	0	1,1	60	30	3,398	3,343
1	0	-1	1,4	60	20	2,912	3,054
-1	-1	0	0,8	30	30	3,240	3,302
-1	1	0	0,8	90	30	3,849	3,782
-1	0	1	0,8	60	40	3,380	3,238
0	-1	1	1,1	30	40	0,840	0,921
0	1	-1	1,1	90	20	0,891	0,810
1	-1	0	1,4	30	30	3,642	3,709
0	1	1	1,1	90	40	1,308	1,517
-1	0	-1	0,8	60	20	3,238	3,385
1	1	0	1,4	90	30	3,628	3,566
0	-1	-1	1,1	30	20	1,279	1,069
1	0	1	1,4	60	40	3,908	3,760

3. Resultados y discusión

La cantidad de AM obtenidos por cada ensayo se muestra en la tabla 2. Esta cantidad varía en el intervalo de 0,840-3,908 g, obteniendo la mayor producción con una mayor concentración de catalizador y una mayor cantidad de biomasa. A partir del diseño experimental trabajado y la MSR se muestra a continuación la relación empírica expresada por una ecuación polinómica de segundo orden construida con los coeficientes significativos, donde A es la cantidad de catalizador utilizado expresado en eq/L, B es el tiempo de reacción en minutos y C la cantidad de pasto en gramos.

$$AM(g) = 6,76485 + 0,64104 * C + 14,0369 * AA - 0,0173167 * AB + 0,0711 * AC - 0,00112931 * BB + 0,000713 * BC - 0,0124677 * CC$$

El análisis de la varianza (ANOVA) se utilizó para resumir los resultados obtenidos en todas las condiciones experimentales. La significancia de los coeficientes de regresión se evaluó a partir de los valores-P los cuales se presentan en la tabla 3.

Tabla 3. Análisis de Varianza ANOVA

Análisis de Varianza para AM					
Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Catalizador	0,0182596	1	0,0182596	4,24	0,1758
B:Tiempo	0,0569531	1	0,0569531	13,21	0,0681
C:Pasto	0,156017	1	0,156017	36,19	0,0265
AA	5,89289	1	5,89289	1366,76	0,0007
AB	0,0971569	1	0,0971569	22,53	0,0416
AC	0,181988	1	0,181988	42,21	0,0229
BB	3,81422	1	3,81422	884,65	0,0011
BC	0,183013	1	0,183013	42,45	0,0228
CC	5,7395	1	5,7395	1331,19	0,0008
Falta de ajuste	0,20157	3	0,0671899	15,58	0,0609
Error puro	0,00862314	2	0,00431157		
Total (corr.)	17,3708	14			

La tabla de ANOVA particiona la variabilidad de AM en piezas separadas para cada uno de los efectos y prueba la significancia estadística de cada coeficiente comparando su cuadrado medio contra un estimado del error experimental. En este caso, 7 efectos presentaron un valor-P menor que 0,05, indicando que eran significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95,0%. Los coeficientes AB, AC y BC que representan la interacción entre cada una de las tres variables estudiadas están presentes en este grupo de efectos significativos, indicando que existe relación entre todas las variables y que cualquier cambio en alguna de ellas afectará directamente las condiciones de máxima producción de AM, por lo tanto estudiarlas por el método tradicional de variación de una variable y un respuesta estaría incurriendo a un error. El modelo mediante el estadístico R-Cuadrado (R^2) explica el 98,79% de la variabilidad de la cantidad de AM obtenida. El valor del coeficiente de determinación ajustado (R^2_a), el cual por definición se afecta por el número de variables estudiadas, fue 96,61%, un valor muy alto que confirma que el modelo es altamente significativo. Si hay muchos términos en los

modelos y el tamaño de la muestra no es lo suficientemente grande, el R^2_a puede ser notablemente menor que R^2 , para este caso los valores de R^2_a y R^2 son muy cercanos (26), confirmando de esta manera la muy buena correlación que hay entre el modelo y los datos obtenidos. La correlación entre errores en el modelo y la asociación lineal entre residuos adyacentes se evalúa por el método estadístico Durbin-Watson (DW). El estadístico DW varía en un rango entre 0 y 4 y determina si existe algún tipo de autocorrelación entre los residuales, es decir, si hay variabilidad aleatoria o no. Un valor por debajo de 2 DW indica una autocorrelación positiva, y por encima de 2, una autocorrelación negativa. EL DW para este caso fue de 1,2789, indicando que existe aleatoriedad en los datos y no se le está asignando significancia a ningún coeficiente que puede viciarse por algún otro tratamiento estadístico (27).

Los diagramas en 3-D de los resultados de la superficie de respuesta se muestran en las figuras 2, 3 y 4, donde la conversión se da como función de dos variables independientes.

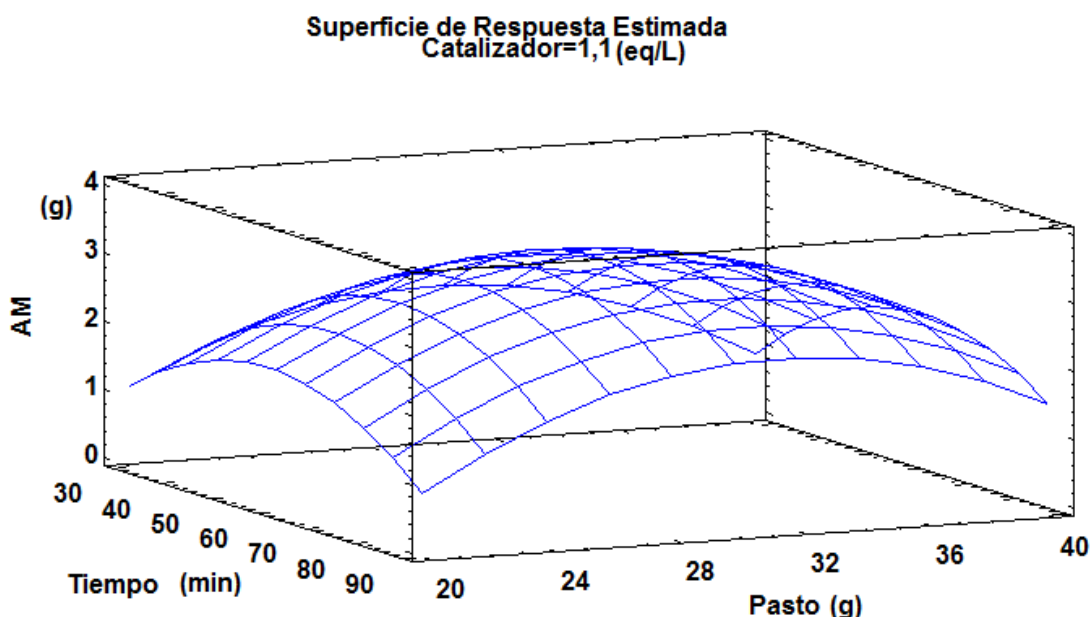


Figura 2. Cantidad de AM obtenidos vs tiempo y cantidad de pasto

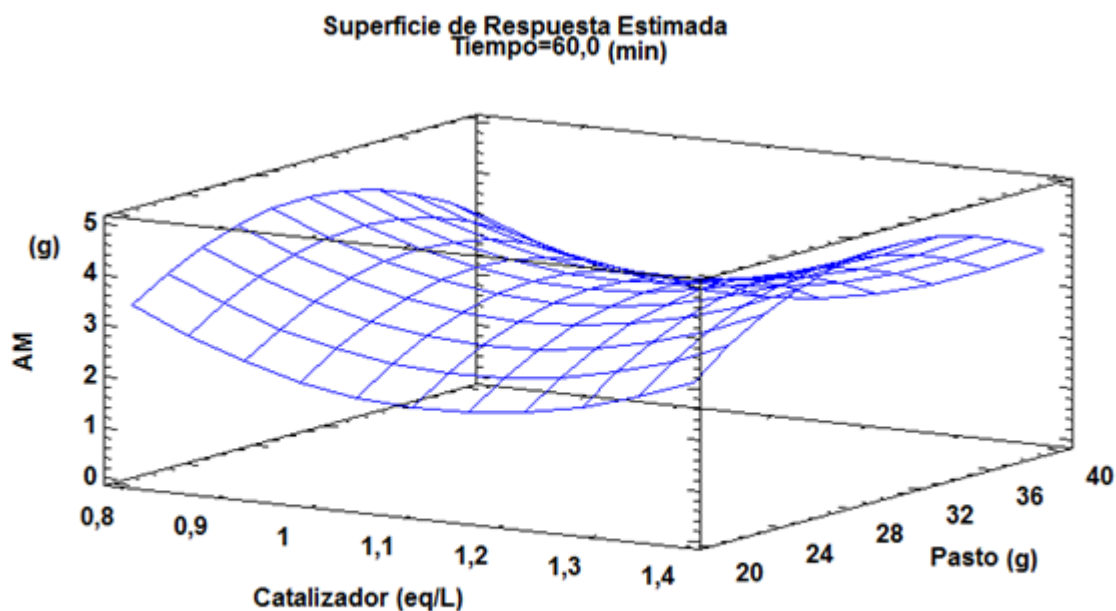


Figura 3. Cantidad de AM obtenidos vs concentración del catalizador y cantidad de pasto

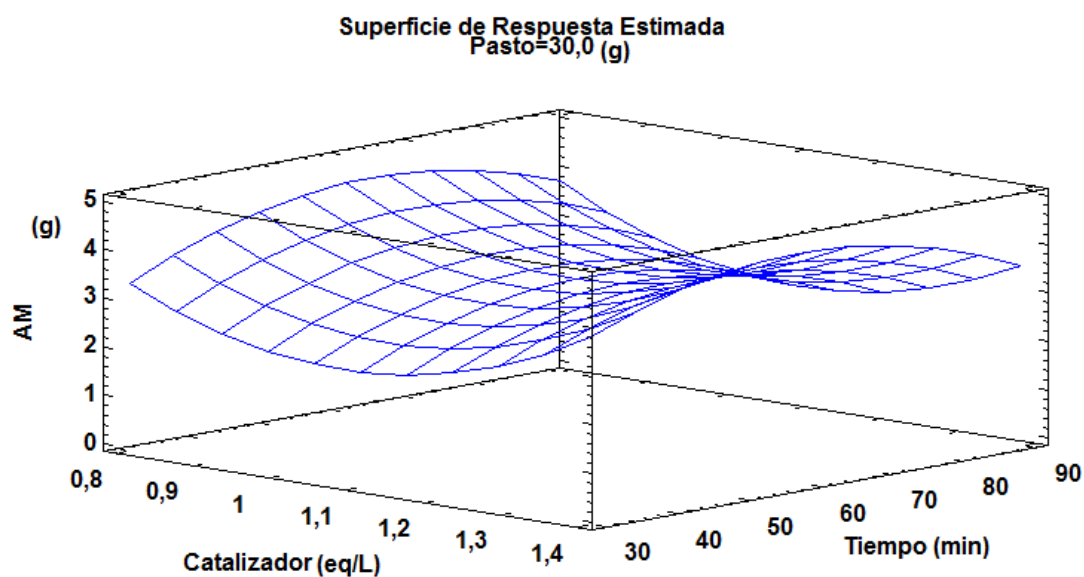


Figura 4. Cantidad de AM obtenidos vs concentración del catalizador y tiempo

En la figura 2 se observa como la máxima respuesta está cerca de los puntos centrales 60 min y 30 g de pasto, acorde con lo reportado por distintos autores para la licuefacción de biomasa (28-30). En las figuras 3 y 4 este comportamiento se mantiene para las variables tiempo y cantidad de pasto, pero se

observa como a valores superiores e inferiores al punto central de la variable cantidad de catalizador, la respuesta mejora. En la búsqueda de las condiciones óptimas, el menor uso de catalizador significa menos costos en la producción. Las condiciones óptimas para la máxima obtención de AM sugeridas por el programa estadístico fueron 0,8 eq/L, 63,48 min de reacción y 29,80 g de pasto *Pennisetum (Glaucum x Purpureum)*. Los dos ensayos realizados a estas condiciones, muestran un valor promedio de 4,1622 g de AM. El valor predicho por el programa fue de 4,573 g, es decir se encuentra una diferencia de 0,4108 g entre este y el valor experimental. Aunque este valor es significativamente distinto a la cantidad esperada, es un valor superior a todos los obtenidos por los ensayos propuestos por el BBD. Los valores de la cantidad de pasto y tiempo no varían apreciablemente, pero la cantidad de catalizador empleado sí, la cual es menor 0,3 eq/L a la cantidad inicial, diferencia favorable que se vería reflejada en una mejor respuesta, un menor empleo de materia prima y un menor desgaste del reactor.

4. Conclusiones

El diseño de experimentos Box-Behnken y la MSR permiten estudiar el efecto individual y de la interacción de la cantidad de catalizador, el tiempo de reacción y la cantidad de pasto *Pennisetum (Glaucum x Purpureum)* en la producción máxima de AM obtenidos por CHT a condiciones supercríticas mostrando que existe interacción entre cada una de las variables. El estadístico R-Cuadrado (R^2) 0,9879 garantiza un ajuste satisfactorio para el desarrollo de un modelo basado en un polinomio de segundo orden y el DW demuestra que no hay autocorrelación entre los residuales. Las condiciones óptimas encontradas fueron 0,8 eq/L de K_2CO_3 , 63,48 minutos de reacción a condiciones supercríticas y 29,80 g de pasto *Pennisetum (Glaucum x Purpureum)* para 120 mL de agua desionizada. A estas condiciones se obtuvieron 4,1622 g de AM, aproximadamente un 22,4 % más que la máxima cantidad de AM obtenidos a las condiciones iniciales.

5. Referencias

1. Pourali, O., Asghari, F. S., and Yoshida, H. (2010) Production of phenolic compounds from rice bran biomass under subcritical water conditions, *Chemical Engineering Journal* 160, 259-266.
2. Salak, F., Daneshvar, S., Abedi, J., and Furukawa, K. (2013) Adding value to onion (*Allium cepa* L.) waste by subcritical water treatment, *Fuel Processing Technology* 112, 86-92.
3. Tran Nguyen, P. L., Go, A. W., Huynh, L. H., and Ju, Y.-H. (2013) A study on the mechanism of subcritical water treatment to maximize extractable cellular lipids, *Biomass and Bioenergy* 59, 532-539.
4. Tsigie, Y. A., Huynh, L. H., Nguyen, P. L. T., and Ju, Y.-H. (2013) Catalyst-free biodiesel preparation from wet *Yarrowia lipolytica* P01g biomass under subcritical condition, *Fuel Processing Technology* 115, 50-56.

5. Montané, D., Fierro, V., Maréché, J.-F., Aranda, L., and Celzard, A. (2009) Activation of biomass-derived charcoal with supercritical water, *Microporous and Mesoporous Materials* 119, 53-59.
6. Lu, Y., Guo, L., Zhang, X., and Ji, C. (2012) Hydrogen production by supercritical water gasification of biomass: Explore the way to maximum hydrogen yield and high carbon gasification efficiency, *International Journal of Hydrogen Energy* 37, 3177-3185.
7. Okajima, I., and Sako, T. (2014) Energy conversion of biomass with supercritical and subcritical water using large-scale plants, *Journal of Bioscience and Bioengineering* 117, 1-9.
8. Xiao, P., Guo, L., Zhang, X., Zhu, C., and Ma, S. (2013) Continuous hydrogen production by biomass gasification in supercritical water heated by molten salt flow: System development and reactor assessment, *International Journal of Hydrogen Energy* 38, 12927-12937.
9. Castro, A., (2011) Estudio de la naturaleza química de biocrudos obtenidos mediante licuefacción hidrotérmica de biomasa lignocelulósica- Tesis Doctoral-Universidad Nacional de Colombia.
10. Yokura, H., Matsumura, Y. Sekitan Kagaku Kaigi Happy Ronbunshu. (2002) Co-liquefaction of coal and biomass in supercritical water using a batch reactor, *Fuel and Energy Abstracts* 43, 22.
11. (1998) 98/01088 Bio crude oil upgrading by in situ electronic stimulation of flash pyrolysis vapors: Kohler, J. et al. Biomass Energy Environ., Proc. Eur. Bioenergy Conf., 9th, 1996, 3, 1626-1631. Edited by Chartier, P., Elsevier, Oxford, UK, *Fuel and Energy Abstracts* 39, 98.
12. Tsai, W.-T., Mi, H.-H., Chang, Y.-M., Yang, S.-Y., and Chang, J.-H. (2007) Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in bio-crudes from induction-heating pyrolysis of biomass wastes, *Bioresource Technology* 98, 1133-1137.
13. Misbah ul, H., Siddiqui, M. N., and Arab, M. (1988) Separation and characterization of asphaltenes from Saudi Arabian crudes, *Fuel* 67, 1131-1134.
14. Less, S., and Vilagines, R. (2012) The electrocoalescers' technology: Advances, strengths and limitations for crude oil separation, *Journal of Petroleum Science and Engineering* 81, 57-63.
15. Castro, A., Rodríguez, L. I., and Díaz, J. J. (2007) Conversión hidrotérmica subcrítica de residuos orgánicos y biomasa. Mecanismos de reacción, *REVISTA INGENIERÍA E INVESTIGACIÓN* 27, 41-60.
16. Goh, C. S., Tan, H. T., and Lee, K. T. (2012) Pretreatment of oil palm frond using hot compressed water: An evaluation of compositional changes and pulp digestibility using severity factors, *Bioresource Technology* 110, 662-669.
17. Yin, S., Dolan, R., Harris, M., and Tan, Z. (2010) Subcritical hydrothermal liquefaction of cattle manure to bio-oil: Effects of conversion parameters on bio-oil yield and characterization of bio-oil, *Bioresource Technology* 101, 3657-3664.
18. Demirbas, A. (2010) Use of algae as biofuel sources, *Energy Conversion and Management* 51, 2738-2749.
19. Yokoyama, S.-y., Suzuki, A., Murakami, M., Ogi, T., Koguchi, K., and Nakamura, E. (1987) Liquid fuel production from sewage sludge by catalytic conversion using sodium carbonate, *Fuel* 66, 1150-1155.
20. Minowa, T., Murakami, M., Dote, Y., Ogi, T., and Yokoyama, S.-y. (1995) Oil production from garbage by thermochemical liquefaction, *Biomass and Bioenergy* 8, 117-120.
21. http://www.minambiente.gov.co/documentos/1746_Anexo_3_info_nal_e_internal.pdf.
22. Prakash Maran, J., Sivakumar, V., Sridhar, R., and Prince Immanuel, V. (2013) Development of model for mechanical properties of tapioca starch based edible films, *Industrial Crops and Products* 42, 159-168.
23. Jose, N., Sengupta, S., and Basu, J. K. (2011) Optimization of oxidative desulfurization of thiophene using Cu/titanium silicate-1 by box-behnken design, *Fuel* 90, 626-632.
24. Prakash Maran, J., and Manikandan, S. (2012) Response surface modeling and optimization of process parameters for aqueous extraction of pigments from prickly pear (*Opuntia ficus-indica*) fruit, *Dyes and Pigments* 95, 465-472.

25. M. Edrissi, N. R. A., B. Madjidi. (2008) Interaction of mefenamic acid with cobalt (II) ions in aqueous media: evaluation via classic and response surface methods, *Turkish Journal of Chemistry* 32, 505-519.
26. Yetilmezsoy, K., Demirel, S., and Vanderbei, R. J. (2009) Response surface modeling of Pb(II) removal from aqueous solution by Pistacia vera L.: Box–Behnken experimental design, *Journal of Hazardous Materials* 171, 551-562.
27. Khajeh, M. (2011) Response surface modelling of lead pre-concentration from food samples by miniaturised homogenous liquid–liquid solvent extraction: Box–Behnken design, *Food Chemistry* 129, 1832-1838.
28. Kıpçak, E., Söğüt, O. Ö., and Akgün, M. (2011) Hydrothermal gasification of olive mill wastewater as a biomass source in supercritical water, *The Journal of Supercritical Fluids* 57, 50-57.
29. Pińkowska, H., Wolak, P., and Złocińska, A. (2012) Hydrothermal decomposition of alkali lignin in sub- and supercritical water, *Chemical Engineering Journal* 187, 410-414.
30. Prabowo, B., Veriansyah, B., and Kim, J.-D. (2007) Hydrothermal decomposition of pentachlorophenol in subcritical and supercritical water with sodium hydroxide addition, *Journal of Environmental Sciences* 19, 663-666.

Capítulo 2

Catalizadores de níquel y/o molibdeno sulfurados soportados sobre coque para la hidrodesoxigenación de aceites maltoides

Resumen

En este trabajo se presenta una metodología alternativa que no emplea H_2S en la síntesis de cinco catalizadores de sulfuros de Ni y/o Mo soportados sobre un coque (material carbonoso de origen colombiano sometido a altas temperaturas en atmósfera inerte) con alta resistencia mecánica y térmica para su uso en la hidrodesoxigenación de aceites maltoides obtenidos por CHT de biomasa. Se realiza la caracterización de los sólidos preparados por XRD, adsorción de N_2 a 77 K, termogravimetría (TGA) y RTP- H_2 . Se determina la presencia de dos sulfuros de níquel (NiS_2 y NiS) y sulfuros de molibdeno en estados de oxidación +4 y +6. El coque, los sulfuros de níquel y molibdeno y los cinco catalizadores se evalúan en un reactor Autoclave Engineers® a 573 K y 4 MPa de H_2 por 3 horas, en el hidrotratamiento de la fracción denominada aceites maltoides (AM) obtenida por conversión hidrotérmica a condiciones supercríticas de pasto *Pennisetum (Glaucum x Purpureum)*. Estos resultados se siguen mediante análisis elemental CHNS-O. Se obtienen conversiones del 100% de los compuestos oxigenados presentes en los AM y calores de combustión superiores a los calculados para una gasolina comercial.

Palabras clave: Aceites maltoides, guayacol, hidrodesoxigenación.

1. Introducción

Las grandes emisiones de CO₂ y los múltiples problemas económicos y políticos por el uso de productos de origen fósil ha generado un gran interés en la búsqueda de recursos energéticos renovables. La energía solar, eólica, hidroeléctrica, geotérmica y la biomasa son recursos altamente estudiados, de los cuales, la biomasa se presenta como el único sostenible en la producción de combustibles, productos químicos, materiales carbonosos y especialmente en la obtención de combustibles líquidos que pueden utilizarse en transporte (1, 2).

Existen principalmente tres rutas hacia la producción de combustibles líquidos a partir de biomasa: gasificación dirigida a la producción de gas de síntesis seguida por la síntesis de Fisher – Tropsch (3, 4), pirólisis o licuefacción y mejoramiento catalítico de los bio-productos obtenidos (5-7), y tratamiento hidrolítico con procesamiento catalítico o fermentativo (8). Aunque existen diversas tecnologías termoquímicas para obtener biocombustibles, estas presentan los mismos problemas de transporte y uso en los equipos estándar (motores tradicionales, turbinas, contenedores de combustibles, etc.). Dichos problemas se atribuyen principalmente al alto contenido de oxígeno que varía entre el 20-50 % en peso, que genera problemas de estabilidad, viscosidad, volatilidad y valores bajos de poder calorífico (9). El hidrotratamiento catalítico surge como la propuesta de mayor interés para contrarrestar los problemas presentados, ya que se busca la remoción de oxígeno y la estabilización de los biocombustibles por la reducción de los múltiples grupos funcionales presentes.

En este punto es donde aparecen los catalizadores de hidrodesoxigenación (HDO), los cuales se sintetizan y elaboran de diferentes maneras, según la necesidad y la biomasa tratada. Básicamente los catalizadores con mejores resultados son catalizadores soportados de Ni, Mo, Co, Ru, Pt, Pd, Re y Rh soportados sobre alúmina, sílica, zeolitas y materiales carbonosos (10-15). Estos últimos reciben buena parte de la atención prestada en la investigación de soportes para catálisis heterogénea por las múltiples ventajas que presentan en hidrotratamiento; carácter inerte frente a la presencia de solventes orgánicos o agua, resistencia mecánica, diversidad de área y volúmenes superficiales (dependiendo del material) y su alta estabilidad a diversas condiciones de temperatura que se atribuye principalmente a la baja o nula presencia de oxígeno en su estructura (16). En los últimos años, los catalizadores de metales sulfurados son lo que más se han trabajado para este tipo de reacciones por sus excelentes resultados en especial los que incluyen molibdeno, cobalto y/o níquel. La ruta de síntesis más utilizada es la formación de los óxidos seguida por una activación con H₂S (17). Varios autores reportan síntesis en un solo paso, evitando principalmente el uso de H₂S, ya que es un gas altamente corrosivo que requiere de material especial y condiciones de trabajo más rigurosas (18). Es por esto, que la búsqueda de un soporte carbonoso (carbón, carbón activado, coque, aerogeles de carbono, nanotubos de carbono, etc) y una

metodología que no incluya el uso de H_2S despierta interés en el ámbito de la investigación de catalizadores para el hidrotratamiento de biocombustibles.

Muchos de estos catalizadores se prueban con compuestos modelo de lignina, celulosa o hemicelulosa como guayacol, fenol, glucosa, entre otros; esto con el fin de evaluar de mejor manera la actividad catalítica y proponer un mecanismo de reacción. Trabajar con un biocombustible real conlleva más trabajo, pero suministra información de mayor interés por acercar resultados a problemas reales (*19-21*).

La conversión hidrotérmica a condiciones supercríticas de biomasa es un tecnología termoquímica que aprovecha propiedades del agua y la emplea como solvente, reactivo y catalizador. En el laboratorio de Investigación en Combustibles y Energía (LICE) se trabaja en la producción de bio-crudo a partir de pasto *Pennisetum (Glaucum x Purpureum)*. La fracción de compuestos solubles en *n*-heptano separada del biocrudo (empleando la norma ASTM D4124), se denomina aceites maltoides (AM) y presenta propiedades químicas que la postulan como un posible biocombustible de alto poder energético.

En esta tesis se presenta una nueva metodología de síntesis sulfuros de níquel y molibdeno soportados sobre un material carbonoso (coque proveniente de un carbón de Boyacá estudiado como soporte por el LICE para licuefacción de carbón (*22*)), como catalizadores para HDO. También se presenta la caracterización de los sólidos obtenidos y los resultados de los ensayos catalíticos para el mejoramiento de los AM.

2. Materiales y Métodos

2.1 Reactivos

Para la síntesis de los precursores de la fase activa de los catalizadores se utilizan reactivos de alta pureza; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 99,5% pureza), tiourea (H_2NCSNH_2 (Tu)- Merck, 99,9% pureza), *n*-butanol (Merck, 99,1% pureza), metanol (Merck, 99,5% pureza), $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (Merck, 99,9% pureza), $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 99,5% pureza) y HCl 0,08M (Merck, 99,1% pureza). Para la evaluación catalítica se preparan soluciones de guayacol (Merck, 99,5% pureza) y de AM en *n*-heptano (Merck, 99,9% pureza). No se realiza ninguna purificación para ninguno de los reactivos utilizados. En la cromatografía de gases se preparan soluciones con guayacol (aldrich 99,9% pureza), fenol (Merck, 99,9% pureza) y ciclohexanol (aldrich 99,5% pureza).

Para los ensayos de adsorción de N_2 a 77 K, la obtención de los perfiles de RTP y el comportamiento térmico se utilizan gases con un grado de pureza de 5,0.

2.2 Síntesis de los precursores.

2.2.1 Síntesis del complejo de coordinación $[\text{Ni}(\text{Tu})_6](\text{NO}_3)_2$, (*NiTu*).

Para la síntesis del complejo $[\text{Ni}(\text{Tu})_6](\text{NO}_3)_2$ se trabaja con la metodología propuesta por Muthu et. al.(23). En recipientes diferentes se disuelven en *n*-butanol a 343 K cantidades estequiométricas de tiourea y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (6:1). Se mezclan las dos soluciones y después de unos segundos se observa la formación de un precipitado verde claro. Se deja enfriar la solución y se separa el sólido por decantación.

2.2.2 Síntesis de tiomolibdato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$, (ATM).

El tiomolibdato se sintetiza siguiendo la metodología de Nogueira et. al. (24). Se disuelven 1,5 g de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en 20 mL de agua desionizada y se mezcla con una solución acuosa al 20 % en peso de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. La formación de coloración roja indica la presencia del tiomolibdato de amonio.

2.3 Síntesis de los catalizadores.

2.3.1 Elección del soporte

De acuerdo con los estudios previos del LICE se trabaja con el coque producido de la carbonización de un carbón bituminoso alto volátil del departamento de Boyacá-Colombia (25). Se tritura y se pasa por una serie de tamices Tyler hasta que la muestra en su totalidad tenga una dimensión principal igual o inferior 225 μm .

2.3.2 Impregnación y activación de las fases activas.

Para la impregnación del precursor *NiTu* se disuelven en 30 mL metanol las mmol necesarias del complejo para el catalizador a preparar. El precursor ATM se impregna disolviendo en agua a un volumen final de 30 mL la cantidad necesaria para preparación del catalizador de interés. La cantidad de precursor utilizado se muestra en la tabla 1. Todos los catalizadores se preparan adicionando primero el ATM, el cual se activa con HCl (20 mL de HCl 0,08M para 1,47 g de ATM – ver (24)). Después de evaporar el exceso de solvente a 333 K por 48 h, se impregna el *NiTu* que se activa por descomposición térmica a 473 K por 7 horas en atm de N_2 . Se realizan cálculos para impregnar las cantidades necesarias de los precursores para que representen el 10 % en peso del catalizador después de la activación.

Tabla 1. Cantidad de precursor utilizado para la impregnación de los catalizadores.

	C _{0/10} *	C _{3/7} *	C _{5/5} *	C _{7/3} *	C _{10/0} *
NiTu (mmol)	0	15	25	35	50
ATM (mmol)	80	56	40	24	0

*C_{x/y} es el catalizador preparado, donde x es el porcentaje esperado en peso de NiS₂ y y es el porcentaje esperado de MoS₂.

2.4 Caracterización de los catalizadores

2.4.1 Difracción de rayos X

A cada catalizador se le realiza análisis de fases cristalinas por difracción de rayos X (DRX) en un equipo para difracción Panalytical PRO X'pert® equipado con una radiación de Cu K α ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$). La velocidad barrido empleada fue de 10°/min y el tamaño de paso de 0,02. A partir de los difractogramas obtenidos, y con ayuda del software JADE 7.0 se calculan los tamaños de cristalito a partir de la ecuación de Scherrer (26):

$$\tau = \frac{K\lambda}{D\cos\theta} \quad [1]$$

Donde τ es el tamaño promedio de cristalito, K es el factor de forma que es 0,9 para materiales carbonosos y 1 para sulfuros de metales, λ es la longitud de onda a la cual trabaja el equipo de difracción y D es el ancho de pico a la altura media del pico más intenso o característico.

2.4.2 Análisis textural -Adsorción de N₂ a 77 K

Las isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 K del coque utilizado como soporte y de cada uno de los cinco catalizadores preparados se realizan en un equipo Micromeritics Gemini®. Previo a cada análisis se desgasifican todos los sólidos durante 24 h a 328 K en un vacío de $1 \times 10^{-5} \text{ Pa}$. El cálculo de las áreas superficiales y el diámetro de poro promedio (DPP) se hace mediante los métodos de Brunauer, Emmett, Teller (BET) (27) y Barret, Joyner y Halenda (BJH) (28), siguiendo los procedimientos descritos en las normas ISO 9277:2010 e ISO 15901-2 (2006). Para determinar la existencia de microporosidad se recurre a los métodos - t de Lippens – Boer (29) y Halsey (30).

2.4.3 Reducción con temperatura programada (RTP-H₂)

Los perfiles de RTP-H₂ se obtienen en un equipo Quanta Chrome Instrumets Autosorb iQ₂® con un detector de conductividad térmica, empleando H₂ como gas reductor, Ar como gas de arrastre y de purga. Todas las muestras se pasan por malla 60 (tamaño inferior a 0,250 mm) y se desgasifican por 4 h

a 473 K manteniendo un flujo de Ar de 5 mL/min. La velocidad de calentamiento se mantiene a 10 K/min hasta 1173 K y se utiliza una mezcla de H₂/Ar del 10% v/v a un flujo de 2,4 mL/min.

2.4.4 Análisis termogravimétrico (TGA)

La estabilidad térmica y el contenido de cenizas se analizan en un equipo TGA/DSC 1 STARe System (Mettler Toledo)[®]. Para analizar la estabilidad térmica se fija un flujo de 30 mL/min de N₂ y una rampa de calentamiento de 10 K/min hasta 1273 K. Para determinar el contenido de cenizas se deja enfriar hasta 973 K y se introduce un flujo de 20 mL/min de O₂; igualmente se mantiene una rampa de 10 K/min hasta 1273 K. Una vez alcanzada la temperatura máxima, esta se mantiene por 30 min.

2.4.5 Fluorescencia de rayos X (XRF)

El análisis químico de los catalizadores se realizó en un Thermo Scientific[™] ARL[™] SMS-Omega XRF equipado con tubo de rodio y sonda.

2.5 Hidrodesoxigenación

2.5.1 Soluciones empleadas

Para los ensayos de HDO del compuesto modelo se disuelven 7,2 g de guayacol (GUA) en 500 mL de *n*-heptano. Para los ensayos de HDO del biocombustible real se emplea una solución de 7,2 g de AM en 500 mL de *n*-heptano.

2.5.2. Reactor

Los ensayos catalíticos se realizan en un reactor Autoclave Engineers[®] de 280 mL equipado con un sistema de agitación magnética y un horno de calentamiento eléctrico controlado por un controlador Watlow[®] 1/32 DIN serie SD.

2.5.3 Sistema de reacción.

Para cada ensayo catalítico se introducen en el reactor 50 mL de la solución de GUA o de AM en *n*-heptano con 72 mg de catalizador. Se hace una purga con nitrógeno (UAP cryogas) a un flujo de 40 mL/min durante 5 min y se presuriza el sistema con 4,0 MPa de H₂. El sistema se calienta a una velocidad de 40 K/min hasta llegar a una temperatura de 573 K, la cual se mantiene por 4 horas.

Para el ensayo con el coque se emplean 72 mg, mientras que para los ensayos con los sulfuros de níquel y molibdeno sin soportar se emplean 7,2 mg por cada 50 mL de solución, bien sea la de guayacol o la de AM.

2.5.4 Evaluación catalítica

Los productos de HDO se evalúan mediante microanálisis elemental CHNS-O (Oxígeno por diferencia) que se realiza en un equipo Thermo Scientific Flash 2000®. El poder calorífico (HHV por sus siglas en inglés) se calcula de acuerdo con la literatura (31) con la siguiente ecuación de trabajo:

$$HHV (MJ/Kg) = 0,3491 \%C + 1,1783 \%H + 0,1005 \%S - 0,1034 \%O - 0,0151 \%N - 0,0211 \%A \quad [2]$$

Donde %C, %H, %S, %O, %N y %A son los porcentajes en base seca de carbono, hidrógeno, azufre, oxígeno, nitrógeno y el contenido cenizas.

La conversión de los aceites basados en el %O inicial de los AM se determina de la siguiente manera:

$$Conversión = 100 * \left(\frac{\%O_{AM} - \%O_{ensayo}}{\%O_{AM}} \right) \quad [3]$$

Donde %O_{AM} y %O_{ensayo} son el %O inicial en los AM y el %O determinado para cada ensayo.

Para comparar los productos de HDO se realiza el análisis CHNS-O a una gasolina comercial, obtenida de la gasolinera Terpel® el 10 de Octubre de 2013.

Los grupos funcionales de los productos líquidos obtenidos se analizan mediante espectroscopia infrarroja (IR) en un equipo Nicolet Impact 410 TF-IR®.

2.6 Cromatografía de gases

Con el fin de observar el comportamiento de los catalizadores en la reacción de HDO con un compuesto modelo, se realiza el seguimiento de los productos de conversión del guayacol, esto es fenol y ciclohexanol, por cromatografía de gases con un cromatógrafo de gases HP 5890 series II equipado con un detector FID y una columna HP1 30m * 0,32mm * 0,25 µm que emplea Argón UAP como gas de arrastre. El método utilizado mantiene por 2 min una temperatura de 308 K y luego a una velocidad de 8 K/min se alcanzan 423 K, se aumenta la velocidad de calentamiento a 15 K/min hasta llegar a 543 K, temperatura que se mantiene por 3 min. Abarcando una región entre 50 y 3000 ppm (4000 ppm para el caso de guayacol) se preparan 7 soluciones como lo muestra la tabla 2.

Tabla 2. Soluciones preparadas para construir las curvas de calibración de ciclohexanol, fenol y guayacol.

	A	B	C	D	E	F	G
Ciclohexanol	600	306	100	44	2956	995	2000
Fenol	300	120	48	488	1996	976	2948
Guayacol	60	500	296	96	988	2000	4000
Estándar	260	272	268	262	265	257	251

Para identificar algunos compuestos presentes en los AM se realiza una inyección en un cromatógrafo Thermo Fisher ITQ 900 acoplado a un espectrómetro de masas. Se utiliza una columna TR5Ms 30 m * 0,25 mm * 0,25 μ m y se emplea el mismo método mencionado anteriormente.

3. Resultados y Discusión

3.1 Síntesis de los catalizadores

Se han establecido diferentes metodologías en la síntesis de sulfuros de níquel (NiS_x) y sulfuros de molibdeno (MoS_x). En todas se buscan condiciones experimentales que mejoren la selectividad hacia un solo producto y fuentes de iones sulfuro que reemplacen el H_2S , un gas muy reactivo, nocivo para el medio ambiente y altamente corrosivo que genera grandes costos en seguridad y mantenimiento de laboratorios y fábricas (32-35). Para el níquel se encuentran un mayor número de procedimientos propuestos por su facilidad de formar diferentes complejos de coordinación con ligantes y quelantes azufrados como tiosemicarbazidas, tioureas y tiofenos en diversos solventes polares, los cuales se descomponen a sulfuros de níquel específicos (NiS_2 , NiS y/o Ni_3S_4) según la temperatura a la que se trabaje (36-39). Los MoS_x no presentan tanta diversidad en rutas de síntesis como los NiS_x , pero despiertan un interés muy alto por sus excelentes resultados en reacciones de hidrodesulfuración e hidrodesnitrogenación de crudos (40). Los procedimientos alternativos reportados buscan la formación de tiomolibdatos que por descomposición térmica o tratamiento químico forman MoS_x (41-43).

Teniendo en cuenta la información presentada y la experiencia del LICE en catalizadores sulfurados (22) se escoge la síntesis de NiS_x a partir de la descomposición térmica del complejo NiTu y la síntesis de MoS_x por la formación del ATM, ya que las condiciones experimentales son fácilmente reproducibles (numeral 2.2) y presenta altos rendimientos (98% en la formación de NiTu , 97% en la formación del ATM y ~90% en la formación de los sulfuros). La impregnación de los precursores paso a paso para no generar la competencia de las especies por los poros disponibles, se debe principalmente a tres razones: los MoS_x son los principales responsables de la extracción del oxígeno en reacciones de HDO por lo cual se prefiere generar una mayor dispersión de estas especies, la activación del ATM sólo requiere de

la adición lenta y controlada de HCl, y por la diferencia de solventes que se usan al momento de la impregnación (el complejo $NiTh$ es inestable en agua).

3.2 Difracción de rayos X (DRX)

Los difractogramas del coque, los catalizadores y las fases activas preparadas según la metodología mencionada anteriormente se muestran en la figura 1. En el difractograma del coque se observa la señal de difracción en $26,9^\circ$ (2θ) correspondiente al plano 002 de microcristales grafiticos (44). Para el coque trabajado dicha señal presenta una forma aguda e intensa que corresponde a materiales carbonosos con alto grado de ordenamiento en su interior, como era de esperarse para un carbón bituminoso que fue sometido a altas temperaturas en ausencia de oxígeno (1173 K). El difractograma de los sulfuros de molibdeno preparados por la metodología propuesta muestra una señal de plano cristalino correspondiente al plano (100) de MoS_2 en el ángulo $32,1^\circ$ (2θ) (45). Esa misma señal se observa en $C_{0/10}$, $C_{3/7}$, $C_{5/5}$ y $C_{7/3}$, variando su intensidad de acuerdo con la cantidad de MoS_2 , es decir, se observa la señal de mayor intensidad para $C_{0/10}$, y la de menos en $C_{7/3}$; En $C_{10/0}$ el pico está ausente, como era de esperarse.

El difractograma de los sulfuros de níquel preparado muestra unas señales de difracción en ángulos 2θ bien definidos. La señal en $26,87^\circ$ se solapa con las señales intensas y anchas del coque. En los ángulos $31,42^\circ$, $35,32^\circ$, $39,64^\circ$, $44,42^\circ$ y $53,30^\circ$ (2θ) se observan señales correspondientes a planos de difracción de NiS_2 (32, 46), mientras que en $50,17^\circ$, $58,10^\circ$ (2θ) y otros ángulos de menor intensidad, pero presentes en los difractogramas de los catalizadores, se ven señales correspondientes a α -NiS y β -NiS (33).

Difractogramas de los sólidos

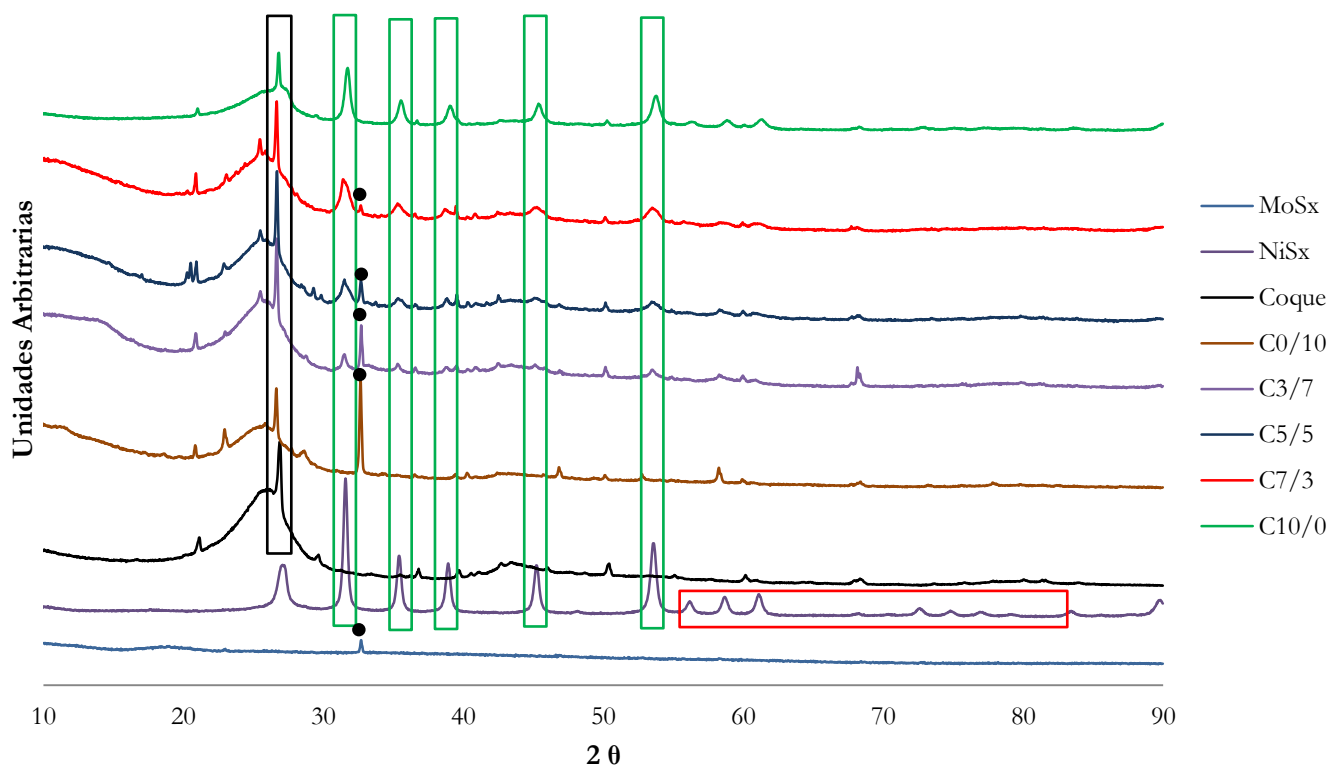


Figura 1. Difractogramas de los sólidos preparados y el coque.● Es el plano (100) de MoS_2 . Los rectángulos verdes señalan los ángulos 2θ asignados para el compuesto NiS_2 . El rectángulo rojo son señales diminutas que corresponden a picos de las especies $\alpha\text{-NiS}$ y $\beta\text{-NiS}$. El rectángulo negro muestra la señal atribuida al plano 002 de materiales carbonosos.

En la figura 2 se observa una ampliación de los difractogramas del coque en la región $26,3^\circ$ y $27,3^\circ$ (2θ). Entre el pico correspondiente al plano 002 del coque y el de los catalizadores con molibdeno, es decir $\text{C}_{0/10}$, $\text{C}_{3/7}$, $\text{C}_{5/5}$ y $\text{C}_{7/3}$, se aprecia un desplazamiento de $0,27^\circ(2\theta)$ hacia ángulos más bajos, que puede interpretarse como un aumento en la distancia interplanar por la formación de los sulfuros de molibdeno entre las capas aromáticas del coque; en el catalizador $\text{C}_{10/0}$ este efecto también se observa, pero en menor proporción, es un cambio de tan solo $0,1^\circ$.

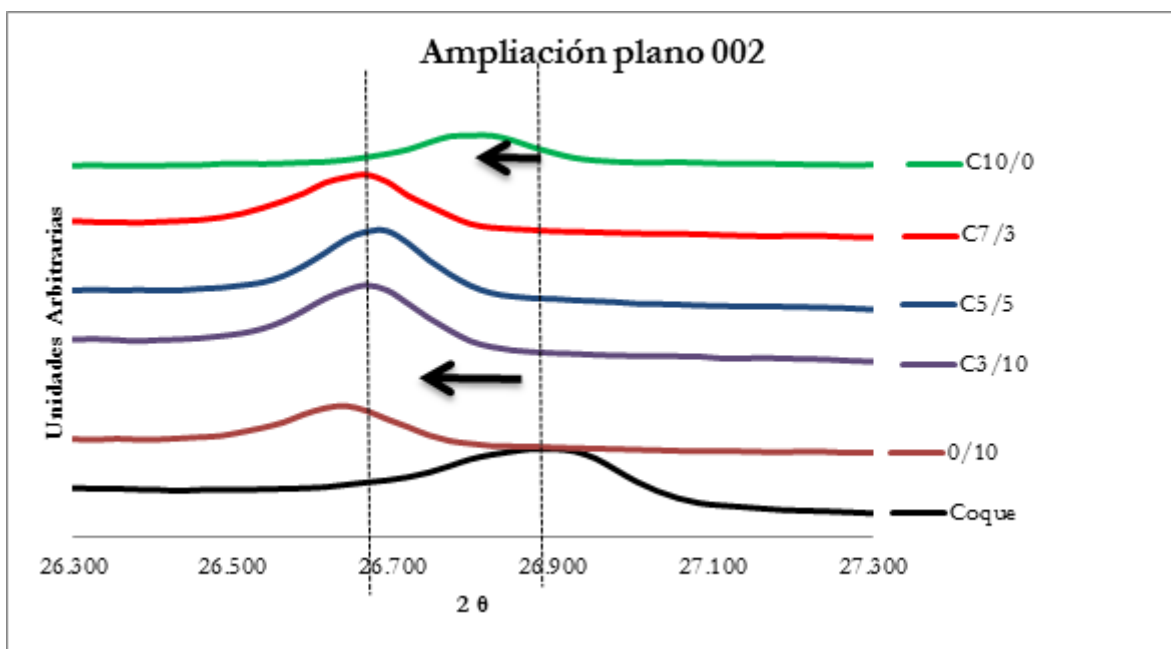


Figura 2. Ampliación de la señal de correspondiente al plano 002 para los difractogramas del coque y cada uno de los 5 catalizadores trabajados

En la tabla 3 se encuentran los tamaños promedio de cristalito calculados para las señales del plano 002 de materiales carbonosos, el plano 100 de MoS_2 y el plano 020 de NiS_2 , correspondientes a los ángulos $26,7^\circ$, $31,6^\circ$ y $32,6^\circ$ (2θ). En la columna correspondiente al ángulo $26,7^\circ$ (2θ), el tamaño de cristalito aumenta en todos los catalizadores con respecto al coque, notando un menor aumento en $\text{C}_{10/0}$. Este pequeño aumento se debe a una mayor cristalinidad del coque como soporte que se evidencia por unos picos más agudos, con un valor de D (ancho a la mitad de la altura) un poco menor. Para el caso de los ángulos $31,6^\circ$ y $32,6^\circ$ (2θ) que corresponden a los sulfuros de níquel y molibdeno los tamaños de cristalito disminuyen si se compara con el de las fases preparadas en ausencia de soporte, es decir que los sulfuros obtenidos sobre el coque se encuentran en partículas más pequeñas.

Aunque varios autores reportan diferencias importantes entre los tamaños de partícula obtenidos por la ecuación de Scherrer y los obtenidos por TEM (microscopía electrónica de transmisión, por sus siglas en inglés) ([34](#), [35](#)), en este caso la ecuación se utiliza para analizar el cambio del tamaño promedio de cristalito.

Tabla 3. Tamaño promedio de cristalito obtenido a partir de la ecuación de Scherrer para el coque, cada uno de los 5 catalizadores preparados y los sulfuros de níquel y molibdeno sin soportar.

Ángulo(2 θ)	τ (nm)		
	26,70	31,60	32,60
Coque	48,33	-	-
NiSx	-	27,28	-
MoSx	-	-	59,75
C _{0/10}	53,32	-	51,22
C _{3/7}	61,59	23,89	52,08
C _{5/5}	61,54	23,89	51,50
C _{7/3}	62,34	23,58	50,94
C _{10/0}	53,32	22,99	-

3.3 Análisis textural -Adsorción de N₂ a 77 K

En la Figura 3 se observan 6 isothermas, la obtenida para el coque y las correspondientes isothermas de C_{0/10}, C_{3/7}, C_{5/5} y C_{7/3}. Los sólidos presentan isothermas características tipo IV según la clasificación IUPAC, indicando que son materiales mesoporosos donde se produce adsorción en multicapas, la cual se observa en una zona central ascendente debida a la adsorción de más capas sobre la superficie del material. Las isothermas de la figura 3, presentan histéresis tipo H4, característica de materiales carbonosos con partículas laminares y poros flexibles con morfología tipo rendija.

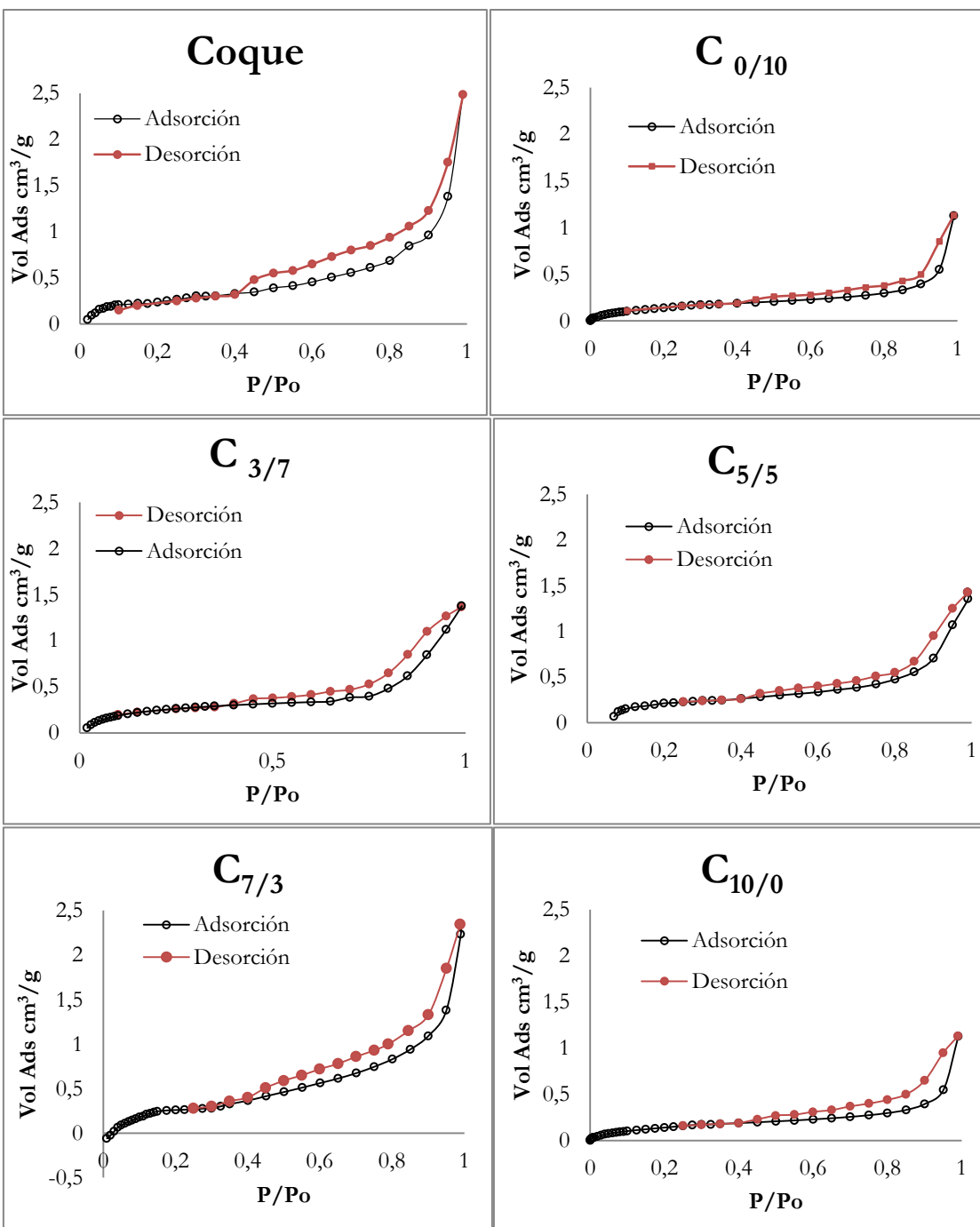


Figura 3. Isothermas de adsorción de N₂ a 77 K. para el Coque, C_{0/10}, C_{3/7}, C_{5/5}, C_{7/3}, C_{10/0}.

En la tabla 4, se observa como el área de los catalizadores es ligeramente inferior a la del coque utilizado como soporte. Es un resultado esperado, ya que la impregnación de metales tiende a disminuir el área superficial de materiales carbonosos puesto que diferentes poros, o espacios (entiéndase espacios como vacancias o defectos) se ocupan por la fase activa (el metal es su forma elemental, óxido, sulfuro, etc, que es activo en la reacción catalítica) (47-49). Los diámetro de poro promedio (DPP) encontrados

partir del modelo BJH para cada sólido están en el intervalo de 2-50 nm correspondiente a materiales mesoporosos. En la tabla 3 también se incluye el valor del intercepto calculado por los métodos - t para el coque y cada uno de los catalizadores. En todos los casos los valores son negativos muy cercanos a cero, indicando ausencia de microporos en los sólidos según los modelos Lippens – Boer y Halsey. Esto se atribuye al entrecruzamiento de las múltiples capas aromáticas que se genera al someter materiales carbonos temperaturas altas en ausencia de oxígeno (50-52).

Tabla 4. Resumen de las características texturales determinadas a partir de las isotermas de adsorción de N₂ a 77 K.

Sólido	S _{BET} (m ² / g)	DPP (nm)	b ^a (cm ³ /g)	b ^b (cm ³ /g)
Coque	1,2	10,1	-2,48*10 ⁻⁰⁴	-5,60*10 ⁻⁰⁵
C _{0/10}	0,9	14,3	-1,63*10 ⁻⁰⁴	-4,24*10 ⁻⁰⁵
C _{3/7}	1	12,1	-2,78*10 ⁻⁰⁴	-1,04*10 ⁻⁰⁴
C _{5/5}	1	9,3	-5,33*10 ⁻⁰⁴	-8,54*10 ⁻⁰⁴
C _{7/3}	0,9	12,3	-6,41*10 ⁻⁰⁴	-2,35*10 ⁻⁰⁴
C _{10/0}	0,9	10,5	-1,60*10 ⁻⁰⁴	-5,62*10 ⁻⁰⁴

^a Intercepto de la curva elaborada por el método - t de Lippens - Boer

^b Intercepto de la curva elaborada por el método - t de Hasley

3.4 Reducción con temperatura programada (RTP-H₂)

En la figura 4 se presentan los perfiles de RTP-H₂ de los cinco catalizadores. En los catalizadores C_{3/7}, C_{5/5} y C_{7/3}, se observan principalmente 3 regiones: la primera y tercera con temperaturas de máximo consumo entre 635-668 K y 948-970 K. La presencia de estos dos picos de reducción implica la coexistencia de molibdeno en más de un estado de oxidación (53). La primera región puede atribuirse al primer paso de reducción de especies de molibdeno de Mo⁶⁺ a Mo⁴⁺, mientras que la tercera región al segundo paso de reducción, Mo⁴⁺ a Mo⁰ (54). En la segunda región, entre 709-718 K se encuentran temperaturas de reducción correspondientes a la reducción de Ni²⁺ a Ni⁰ (48, 55). Este pico de reducción sólo se distingue en C_{7/3}, mientras que para C_{3/7} y C_{5/5} se aprecia un hombro en la primera región en la señal de reducción de molibdeno. Para el catalizador C_{0/10} se observan dos regiones atribuidas a los dos pasos de reducción mencionados anteriormente de los posibles sulfuros de molibdeno presentes. En el perfil del catalizador C_{10/0} se observa un solo pico con una temperatura de máximo consumo en 680 K, atribuido, como ya se dijo, a la reducción de los sulfuros de níquel. Al analizar estos resultados junto con los observados en DRX (numeral 3.1) se confirma la existencia del MoS₂, pero a su vez se nota la presencia de otro tipo de sulfuros amorfos de Mo⁶⁺, tal como lo menciona Aksoy Et. Al. (45).

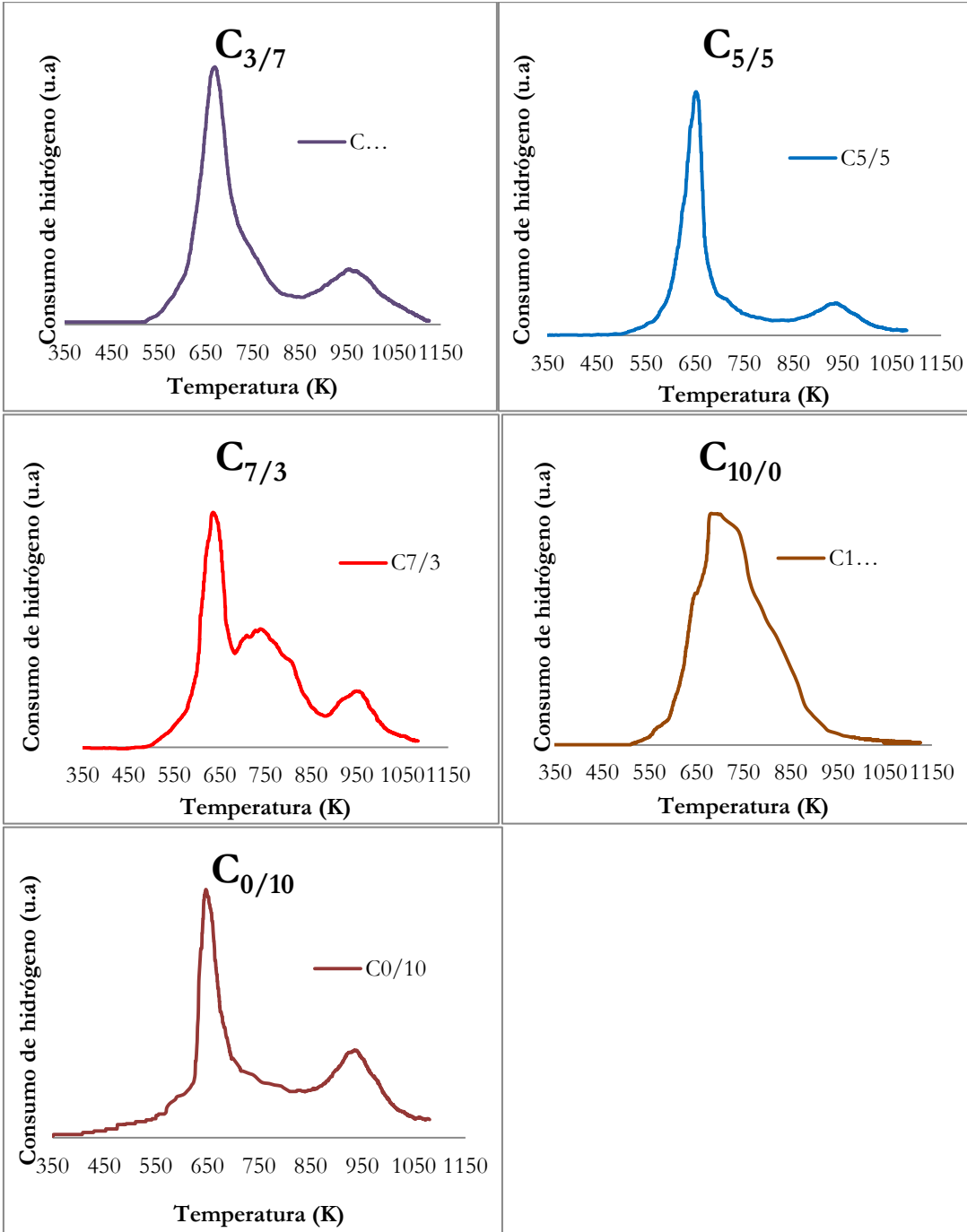


Figura 4. Perfiles de RTP –H₂ para los catalizadores C_{0/10}, C_{3/7}, C_{5/5}, C_{7/3} y C_{10/0}.

En la tabla 5 se muestran las temperaturas de máximo consumo para cada uno de los catalizadores, en la cual pueden apreciarse los diferentes corrimientos de los picos de reducción. En la primera región el catalizador con una menor temperatura de reducción es C_{0/10}, es decir que presenta una mayor facilidad para reducir el molibdeno si se compara con los demás sólidos. La ausencia de níquel en este catalizador

debe ser la causa de este fenómeno, ya que las diferentes especies de molibdeno presentes son las únicas disponibles para reducir (excluyendo los metales presentes en el coque como materia mineral). Un comportamiento similar ocurre en el catalizador $C_{10/0}$, en este el pico de reducción para las especies de níquel se encuentra a una menor temperatura (680 K) muy posiblemente por la ausencia de molibdeno. En los catalizadores en los que coexisten los dos metales $C_{3/7}$, $C_{5/5}$ y $C_{7/3}$, se observa como las temperaturas de reducción de ambos metales (incluyendo los dos pasos de reducción de las especies de molibdeno) aumentan al disminuir la concentración de las especies de níquel, es decir que al aumentar la carga de los sulfuros de níquel, es más fácil reducir los dos metales cuando estos dos se encuentran en el mismo sólido.

Tabla 5. Temperaturas de reducción obtenidas de los perfiles de RTP- H_2 para $C_{0/10}$, $C_{3/7}$, $C_{5/5}$, $C_{7/3}$ y $C_{10/0}$.

Catalizador	Temperatura de máximo consumo de $H_2(K)$		
	$Mo^{6+} \rightarrow Mo^{4+}$	$Ni^{2+} \rightarrow Ni^0$	$Mo^{4+} \rightarrow Mo^0$
$C_{0/10}$	646	-	935
$C_{3/7}$	668	716(h)	970
$C_{5/5}$	655	713(h)	960
$C_{7/3}$	650	709	948
$C_{10/0}$	-	680	-

(h) temperatura obtenida con deconvolución de un hombro

3.5 Análisis termogravimétrico (TGA)

Los termogramas para el coque y los sulfuros de níquel y molibdeno en atmósfera inerte se muestran en la figura 5a. Para el coque y los sulfuros de níquel se observa una estabilidad muy alta (pérdida de peso inferior al 1 %) hasta temperaturas cercanas a los 680 K, momento en el que se aprecian cambios en la velocidades de descomposición (entendida como la pendiente de la recta tangente en un punto de la gráfica de porcentaje en peso de la muestra contra temperatura) que se mantiene hasta temperaturas cercanas a los 905 K (región marcada con líneas rojas punteadas en la figura 5a). En el coque, la pérdida de peso en la región mencionada corresponde a pérdida de materia volátil atrapada en el material en el momento en el que pasa por su estado plástico, tal como lo menciona Díaz et. al. (56) en un estudio realizado para coques obtenidos a partir de diferentes tipos de carbón. En el caso del termograma del sulfuro de níquel, esta pérdida puede atribuirse a volatilización de azufre hacia la formación de NiS (57). El termograma correspondiente a los sulfuros de molibdeno presenta una pérdida de peso en la región entre 430 -580 K (denotada por líneas azules punteadas en la figura 5a) del 48,5 % que se puede asignar a la descomposición de Mo_2S_5 y/o Mo_2S_6 hacia MoS_2 , regida básicamente por la volatilización de azufre y molibdeno (58). Teniendo en cuenta los resultados observados en la RTP- H_2 (numeral 3.3), en donde se discute la reducción de especies Mo^{6+} y Mo^{4+} , podría descartarse descomposición de sulfuros de

Mo^{5+} y asignar dicha pérdida a la descomposición de sulfuros de Mo^{6+} a MoS_2 (59). Las derivadas de los termogramas (DTG) se presentan en la figura 5b. De esta manera es más fácil observar las temperaturas de máxima pérdida de peso. Para el coque y NiS_x , estas temperaturas están muy por encima de la temperatura a la cual se realiza el ensayo catalítico (573 K), por lo cual se sugiere que ni el soporte ni los sulfuros sufrirán cambios significativos en su estructura química ocasionados por la temperatura de reacción. Esta misma interpretación no se puede realizar para los MoS_x , dado a 573 K, los MoS_x habrán perdido cerca del 47 %; sin embargo, a esa temperatura la fase que más estará presente en los catalizadores será MoS_2 , especie muy utilizada y activa en hidrotratamiento (60-62).

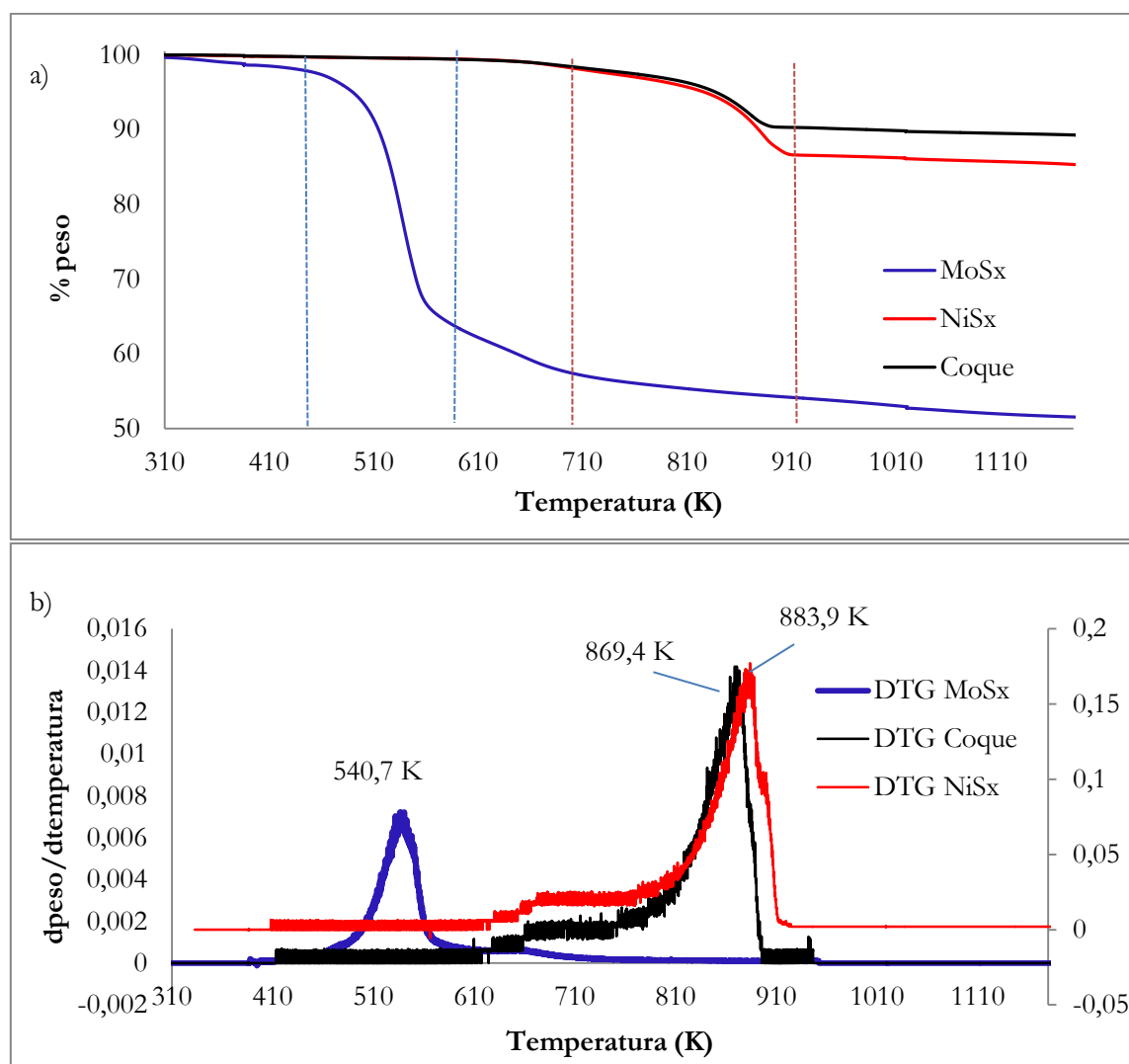


Figura 5. a) Termogramas para el Coque, NiS_x y MoS_x en atmósfera de N_2 b) Derivada de los termogramas de Coque, NiS_x y MoS_x .

Los termogramas para todos los catalizadores preparados se observan en la figura 6. De igual manera, se marcan las dos regiones mencionadas anteriormente correspondientes a la descomposición de MoS_x

y NiS_x . Para todos los catalizadores se observa una pequeña pérdida de $\sim 1\%$ antes de los 373 K que se atribuye a agua y amoníaco fisisorbidos. Seguidamente, en la primera región se nota una rápida pérdida de peso en los catalizadores $\text{C}_{0/10}$, $\text{C}_{3/7}$, $\text{C}_{5/5}$ y $\text{C}_{7/3}$, que son los que tienen MoS_x . En la segunda región la pérdida de peso se detiene, como era de esperarse, ya que como se dijo en el análisis de la figura 5a es allí donde ocurre la descomposición de NiS_x . El catalizador $\text{C}_{10/0}$ presenta un comportamiento interesante, por cuanto sufre la mayor pérdida de peso; este comportamiento puede atribuirse a que el coque con su carácter reductor puede favorecer la volatilización del azufre. Para corroborar esto sería necesario un estudio TGA-MS para determinar las especies que se producen al momento de la descomposición.

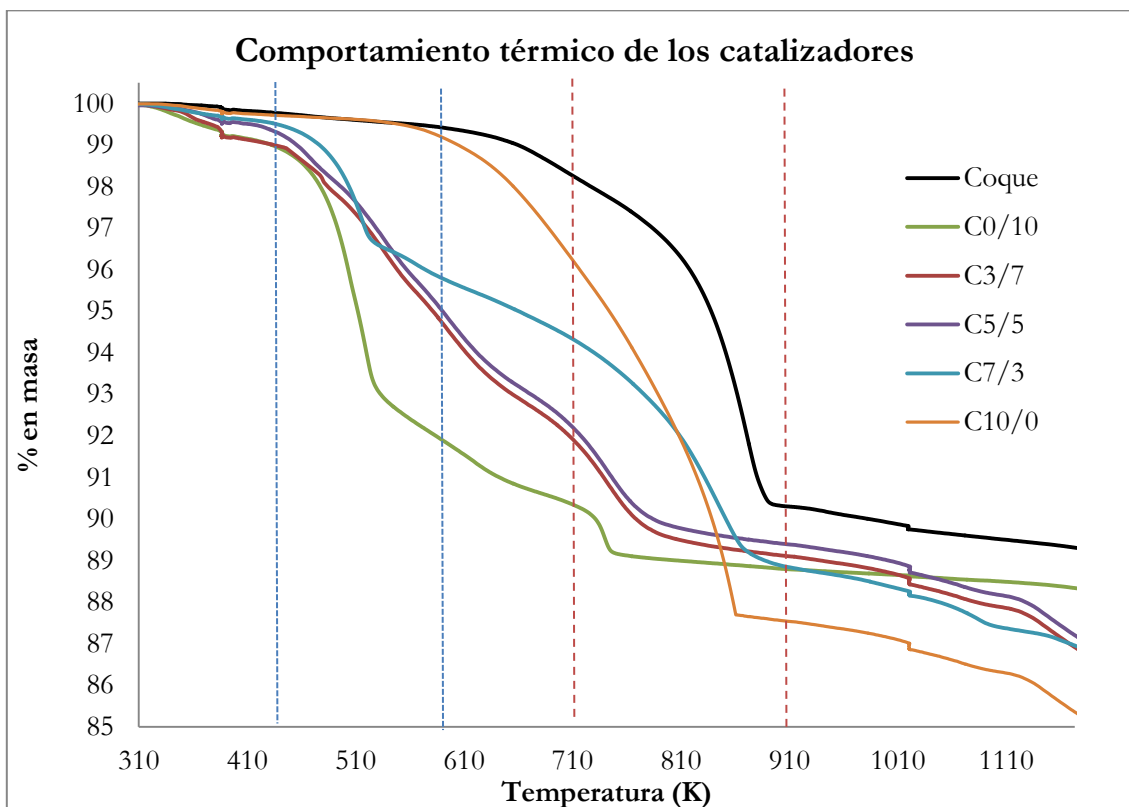


Figura 6. Termograma de los catalizadores $\text{C}_{0/10}$, $\text{C}_{3/7}$, $\text{C}_{5/5}$, $\text{C}_{7/3}$ y $\text{C}_{10/0}$.

En la tabla 6 se presentan la temperaturas de mayor pérdida de peso, el porcentaje de cenizas para cada uno de los catalizadores y el $\%\text{Ni}$ y $\%\text{Mo}$ determinados por FRX. Las temperaturas asociadas con la descomposición de los MoS_x y NiS_x en los catalizadores son menores que para los MoS_x y NiS_x sin soportar, comportamiento que se atribuye al carácter reductor del coque, tal y como se mencionó anteriormente. Las cenizas teóricas se calculan a partir de los datos experimentales para la combustión del coque, MoS_x y NiS_x con la siguiente fórmula:

$$\text{Ceniza teórica} = (90 * 32,85) + (\% \text{ NiS}_x * 21,32) + (\% \text{ MoS}_x * 1,59 \%) \quad [4]$$

Los porcentajes de ceniza obtenidos experimentalmente son ligeramente inferiores a los teóricos que puede atribuirse a la formación de algunos óxidos mixtos de níquel y molibdeno que también se volatilizan a temperaturas superiores a los 900 K (63, 64). Los porcentajes de níquel aumentan proporcionalmente con la cantidad de *NiTu* impregnado y aproximadamente en todos los casos son el 60% del porcentaje esperado de NiS_x (en NiS el níquel representa el 66,67 %). Se podría asumir que la diferencia entre el porcentaje de NiS_x y el %Ni corresponde a la cantidad de azufre, e.g. en C_{3/7} se esperaba un 3 % de NiS_x y se obtiene un %Ni de 2,056, por lo tanto habría un 0,944 % de azufre, pero para corroborar esto y poder proponer una fórmula empírica sería necesario un análisis de contenido de azufre. El %Mo en los catalizadores bimetalicos es muy bajo con el esperado (en MoS₂ el molibdeno representa el 59,93%), resultado que se atribuye a la metodología de preparación en la cual los *NiTu* se impregna sobre los MoS_x, y al método de análisis el cual es superficial. En C_{0/10}, catalizador en el que no hay NiS_x, el %Mo si está cerca de valores esperados.

Tabla 6. Temperaturas de máxima pérdida de peso en atmósfera inerte y contenido de cenizas para los catalizadores C_{0/10}, C_{3/7}, C_{5/5}, C_{7/3} y C_{10/0}.

	Región (430-580 K)	Región (680-905 K)	Cenizas %	Cenizas teóricas	XRF	
					%Ni	%Mo
Coque	-	869,4	32,85	-	<LOD	<LOD
MoS _x	540,7	-	1,59	-	-	-
NiS _x	-	883,9	21,32	-	-	-
C _{0/10}	520,5	732,8	29,61	29,72	<LOD	5,906
C _{3/7}	517,7	760,5	29,64	30,32	2,056	1,850
C _{5/5}	519,3	762,9	30,63	30,71	3,057	1,511
C _{7/3}	525,6	827,1	31,07	31,11	4,485	0,931
C _{10/0}	-	844,3	30,80	31,70	6,250	<LOD

<LOD = por debajo del límite de detección

3.6 Evaluación catalítica

3.6.1 Análisis elemental

Los resultados de los ensayos catalíticos de HDO de la solución de AM para cada uno de los catalizadores se muestran en la tabla 7. El porcentaje inicial de oxígeno para los aceites es de 28,23 % y de hidrógeno de 10,01%, valores esperados para un biocombustible obtenido por CHTS (65). La sigla AM o GUA que acompaña cada sólido en el test catalítico indica el tipo de solución utilizada. Para el ensayo denominado Coque-AM se observa que el %O disminuye el 6,71% con respecto al valor inicial y el %H disminuye el 3,15 %. Este resultado es interesante ya que muestra que el soporte muy

seguramente favorece la reacción de deshidratación, en la cual por cada átomo de oxígeno retirado se pierden dos de hidrógeno.

En el ensayo $\text{MoS}_x\text{-AM}$ el %O disminuye casi una tercera parte y el %H aumenta casi un 2%, comportamiento esperado para esta especie ya que varios autores reportan actividad catalítica favorable en la reacción de HDO para sulfuros de molibdeno no soportados (24, 66-69). Al comparar los resultados de este ensayo con $\text{C}_{0/10}\text{-AM}$, que es el catalizador con la misma cantidad de MoS_x , se nota que el %H aumenta y %O disminuye; este comportamiento es más fácil evaluarlo con el valor de HHV que es 22,21 MJ/kg para los productos obtenidos con los MoS_x no soportados y 24,83 MJ/kg para los productos con los MoS_x soportados. Posiblemente la pequeña mejoría se deba a una mejor dispersión del MoS_x sobre el coque, que como ya se mostró en el numeral 3.1 tiene un tamaño de cristalito inferior cuando está sobre el coque comparado con el que tiene cuando no lo está.

En el caso del ensayo $\text{NiS}_x\text{-AM}$, el %H aumenta en $\sim 30\%$, comportamiento clásico en catalizadores de níquel utilizados en hidrotratamiento, no obstante el %O no varía mucho, afectando así las características energéticas de los productos de HDO que se ve reflejado en su calor de combustión, el cual es mejor que para los AM, pero la mitad del ensayo $\text{MoS}_x\text{-AM}$. El ensayo $\text{C}_{10/0}\text{-AM}$ resulta ser muy interesante, ya que el %H aumenta significativamente y el %O disminuye hasta un 7,54 %. La presencia de una entidad con alta actividad en la hidrogenación catalítica como lo son los NiS_x junto a un material que favorece la deoxigenación como lo es el coque, debe generar una sinergia que favorece altamente la reacción de HDO. En este ensayo ya se obtiene un valor de HHV 31,98 MJ/kg muy cercano al de la gasolina comercial.

Los catalizadores $\text{C}_{5/5}$ y $\text{C}_{7/3}$ tienen comportamientos similares a MoS_x y $\text{C}_{0/10}$, donde la conversión de compuestos oxigenados está entre el 40 y 50% y los valores de HHV entre 20 y 26 MJ/kg. $\text{C}_{7/3}$ muestra buena actividad en la hidrogenación, pero baja en la desoxigenación. En el $\text{C}_{3/7}\text{-AM}$, el %H aumenta tan solo un 1,61%, el %C, aumenta notoriamente de ~ 62 a 88% y el %O es cero, por lo tanto se habla de una conversión de compuestos oxigenados del 100 % y un valor de HHV de 44,54 MJ/kg que es superior un 27,9% al valor de la gasolina. Resultados tan favorables se han observado en catalizadores con relaciones de níquel y molibdeno similares (70-72), pero no soportados sobre un material carbonoso y con un biocombustible de alto contenido de oxígeno. Este comportamiento lo atribuyen una fuerte sinergia que se genera entre los metales en relaciones, en la que los sulfuros de níquel se encargan principalmente de activar el H_2 y los sulfuros de molibdeno llevan a cabo reacciones de deoxigenación (73). Con el fin de determinar el posible beneficio de emplear coque como soporte, se realiza el ensayo denominado $\text{NiS}_x3\text{MoS}_x7$, que consta de 2,16 mg de NiS_x y 5,04 mg de MoS_x para 50 ml de la solución de AM. Los resultados para este ensayo son superiores a todos los catalizadores,

excepto C_{3/7}. Hay un conversión del 73,29 % y se logra un HHV ligeramente superior al de la gasolina, sin embargo, los resultados para C_{3/7} son considerablemente mejores, pues como ya se mencionó la conversión es total y el valor de HHV es muy superior. Teniendo en cuenta lo indicado anteriormente y lo discutido en numerales anteriores, puede atribuirse al coque buena parte de los excelentes resultados, ya que además de presentar por si solo alguna actividad en la HDO de AM, mejora la conversión de compuestos oxigenados hasta una conversión total.

Tabla 7. Resultados del análisis elemental para los productos del ensayo catalítico con cada uno de los resultados. Los porcentajes están expresados omitiendo la cantidad de *n*-heptano que actúa como solvente.

Ensayo	%C	%H	%O	Conversión%	HHV (MJ/kg)
<i>n</i> -heptano	83,91	16,10	0	-	48,26*
Gasolina	65,30	14,26	4,64	-	34,80
AM	61,76	10,01	28,23	0,00	4,17
Blanco-AM	65,30	11,03	23,67	16,14	11,32
Coque-AM	71,62	6,86	21,52	23,77	10,84
MoS _x -AM	71,77	11,91	16,32	42,18	22,21
NiS-AM	62,18	13,1	24,72	12,42	11,58
C _{0/10} -AM	72,75	12,48	14,77	47,68	24,83
C _{3/7} -AM	88,38	11,62	0,00	100,00	44,54
C _{5/5} -AM	72,94	10,47	16,60	41,19	20,63
C _{7/3} -AM	74,39	12,37	13,25	53,05	26,84
C _{10/0} -AM	76,74	13,22	10,04	64,42	31,98
NiS _x 3MoS _x 7	79,19	13,27	7,54	73,29	35,48

*Calculado a partir de los porcentajes teóricos

3.6.2 Espectroscopía infrarroja

Los espectros IR de los AM y de los productos de HDO para los ensayos con los catalizadores C_{3/7}, C_{0/10}, C_{5/5}, C_{7/3} y C_{10/0} se muestran en la figura 7. En el espectro IR de los AM se nota la presencia de al menos tres funciones oxigenadas diferentes: el estiramiento intenso y simétrico $\nu(\text{O-H})$ de hidroxilo en alcoholes o fenoles entre 3200-3500 cm⁻¹, el estiramiento simétrico (o asimétrico en carboxilo) e intenso de carbonilo $\nu(\text{C=O})$ de cetonas y/o aldehídos entre 1680-1730 cm⁻¹ y el estiramiento intenso $\nu(\text{C-O})$ de alcoholes o éteres entre 1000-1100 cm⁻¹. El hecho de observar estas tres vibraciones indica la complejidad y diversidad de grupos funcionales oxigenados que se pueden encontraren en los AM. También están presentes señales poco intensas entre 3000-3200 cm⁻¹ y 1300-1500 cm⁻¹ atribuidas a $\nu(\text{C-H})$ ar y $\nu(\text{C=C})$ ar en carbonos aromáticos, y señales intensas entre 2800-3000 cm⁻¹ de $\nu(\text{C-H})$ de carbonos alifáticos. El espectro de los productos de HDO con C_{3/7} muestra como las señales de los grupos oxigenados desaparecen por completo y además las vibraciones correspondientes a carbonos

aromáticos se intensifican. Teniendo en cuenta los resultados de CHNS-O, donde %H aumenta muy poco y el %O se hace cero mientras el %C aumenta considerablemente, se puede sugerir que se favorecen en su mayoría reacciones con pérdida de oxígeno y ganancia de carbono, como son las reacciones de condensación-deshidratación, condensación aldólica y posiblemente arreglos Diels-Alder que favorecen la producción de ciclos aromáticos ((Z4)).

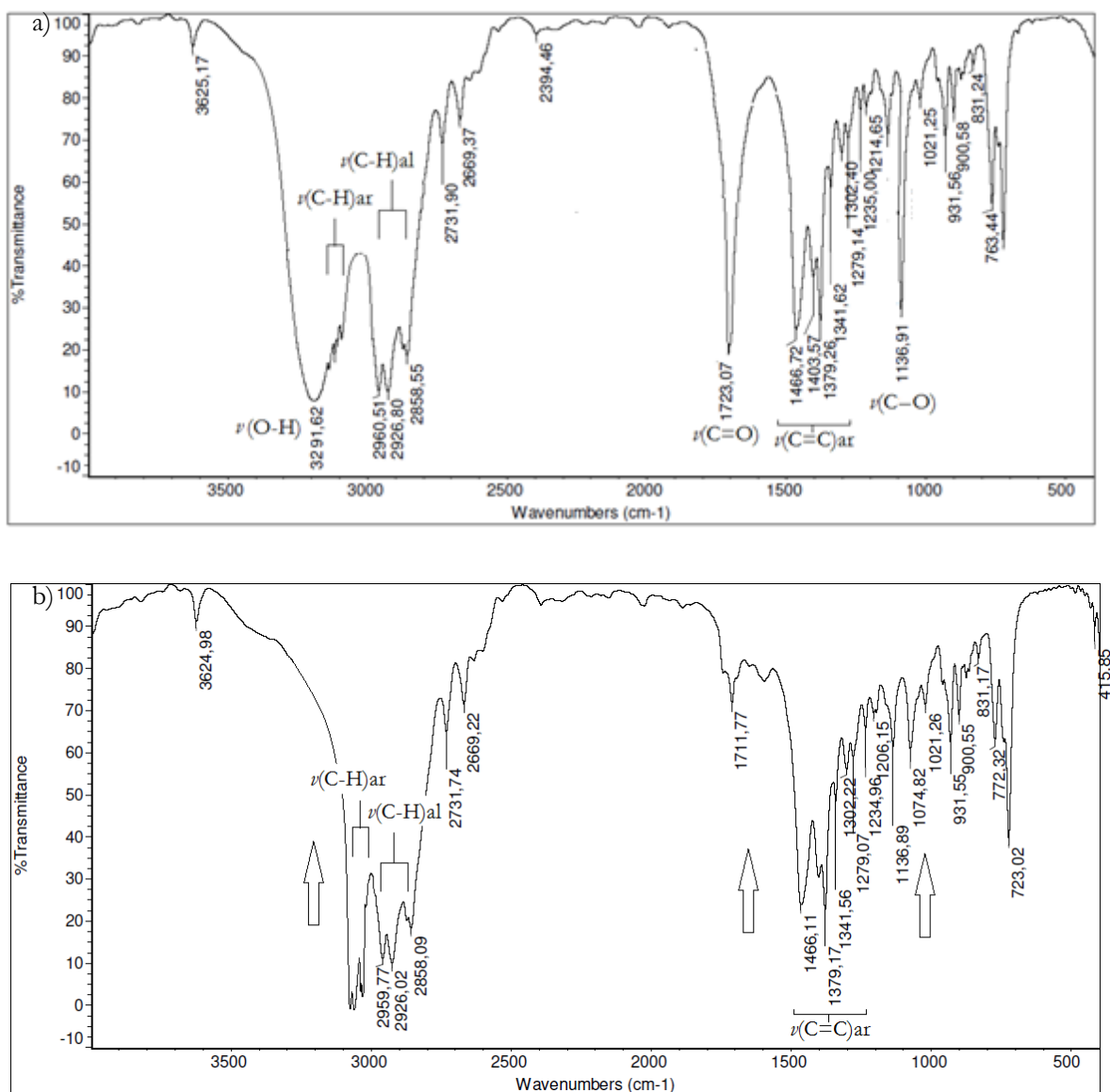


Figura 7. a) espectro IR para los AM. b) espectro IR para los productos obtenidos en el ensayo C_{3/7}-AM. Las flechas blancas indican la ausencia de los estiramientos $\nu(\text{O-H})$, $\nu(\text{C=O})$ y $\nu(\text{C-O})$

3.7 Análisis de las variables de la reacción

Las condiciones de reacción tales como tipo de reactor, presión inicial de H_2 , temperatura, tiempo de residencia, entre otros, afectan la selectividad y conversión hacia productos de HDO como se señaló en la tabla 1 de la introducción de este documento. Teniendo en cuenta los resultados expuestos anteriormente en los que se observa que el catalizador $C_{3/7}$ presenta el mejor comportamiento en la HDO de los AM, se realizan algunos ensayos variando las condiciones experimentales de la prueba catalítica.

La conversión obtenida de los compuestos oxigenados a las diferentes condiciones de reacción se muestra en la figura 8. Cada punto de 100 % de conversión representa el resultado obtenido en el ensayo $C_{3/7}$ -AM. La metodología experimental empleada es la tradicional “una variable una respuesta” ya que al partir de una conversión del 100% no se justifica buscar condiciones óptimas.

La disminución del tiempo de reacción 0,5 y 1 h muestra conversiones menores al 100% (dadas para el ensayo $C_{3/7}$ -AM), pero superiores a las obtenidas en cualquier otro ensayo a las condiciones iniciales como se reporta en la tabla 6. Una disminución de 120 minutos, es decir, un tiempo de 1 hora a la temperatura de reacción (573 K) indica que la conversión decrece un 56,85 % (Figura 8a) lo cual no se es deseable. Los valores de HHV para 1 h, 2 h y 2,5 h son 21,86, 38,08, y 42,21 MJ/kg. Si comparan con el valor de la gasolina comercial (34,80 MJ/kg) a 2 y 2,5 h se obtienen muy buenos resultados, indicando así, que el tiempo de reacción podría disminuirse si se desea realizar el ensayo a una mayor escala. En los ensayos en los que se reduce la presión inicial de H_2 se observa una conversión alta en 3,5 MPa, pero unas muy bajas en 3,0 y 2,0 MPa (figura 8b). Cabe resaltar el cambio drástico en la conversión cuando se trabaja entre 3,0 y 3,5 MPa. Se recomienda hacer un estudio para determinar el comportamiento de $C_{3/7}$ en este rango en un menor tiempo de residencia (entre 2 y 3 h).

En el caso de la temperatura se observa un descenso prácticamente lineal, en dónde cambios de 50 K propician pérdidas en la conversiones de al menos $\sim 20\%$ (figura 8c). Esta información se puede correlacionar con los resultados de TGA para los MoS_x , en la cual se nota como entre 423 y 573 K se genera la volatilización de azufre que a su vez propicia la formación de MoS_2 . Dicho esto, se atribuye este comportamiento lineal a una relación entre la cantidad de MoS_2 presente en la superficie del catalizador y la conversión de compuestos oxigenados.

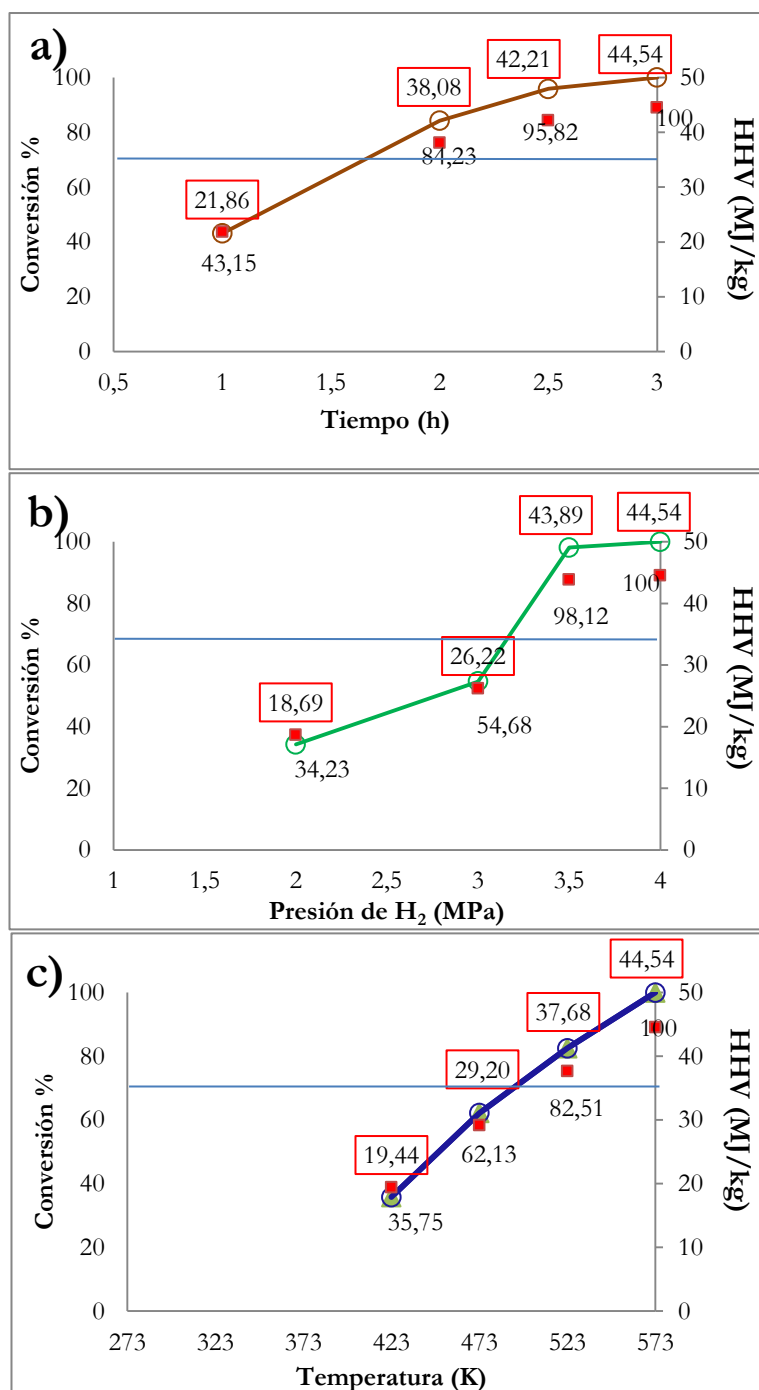


Figura 8. Ensayos con C_{3/7} a diferentes condiciones de tiempo, temperatura y presión de H₂. a) Variación del tiempo a T y P constantes. b) Variación de la presión a T y t constantes. c) Variación de la temperatura a P y t constantes. Los cuadros rojos encierran los valores de HHV. La línea azul señala el HHV de la gasolina comercial (34,80 MJ/kg).

3.8 Mecanismo de reacción

Con el fin de entender el comportamiento de los catalizadores en las reacciones de HDO de combustibles líquidos derivados de biomasa se proponen diferentes mecanismos de reacción (75-81). En el establecimiento de un modelo que represente este fenómeno influyen múltiples variables, tales como: tipo de soporte, tipo de fase activa, condiciones de reacción, método de obtención de los combustibles, etc., por lo tanto se intenta establecer el camino de reacción que cada catalizador en particular está favoreciendo a partir de los productos obtenidos (82-85). Los AM son una mezcla bastante compleja de sustancias químicas por lo cual se trabaja con guayacol como compuesto modelo y como punto de partida se toma el esquema propuesto por Bui et. al. (86) de los posibles caminos de reacción por los cuales se pueden generar los diferentes productos de HDO.

Bui et. al. (86) plantean dos posibles rutas como primer paso en la HDO de GUA: la primera considera una demetilación (DME) de GUA hacia catecol y la segunda una demetoxilación (DME) guiada a la formación de fenol. La formación de catecol en la primera ruta abre el camino para muchas reacciones de sustitución electrofílica ya que la presencia de dos grupos fuertemente activantes como los hidroxilos estabilizan el intermediario catiónico formado durante la sustitución y aumentan fuertemente la reactividad de todos los carbonos del anillo aromático (posiciones 3, 4, 5 y 6). En la figura 9 se observa un ejemplo en el que se sustituye un grupo metilo sobre el anillo aromático, el cual después de sufrir varias hidrogenólisis (DDO) (pérdida del grupo hidroxilo por hidrogenación) se mantiene y puede formar tolueno y posteriormente metilciclohexano. La segunda ruta que genera el fenol sólo abre dos posibles caminos: La hidrogenólisis hacia benceno y la hidrogenación (HYD) del anillo aromático que produce especies tautómeras que posteriormente forman ciclohexenonas y ciclohexanos (74).

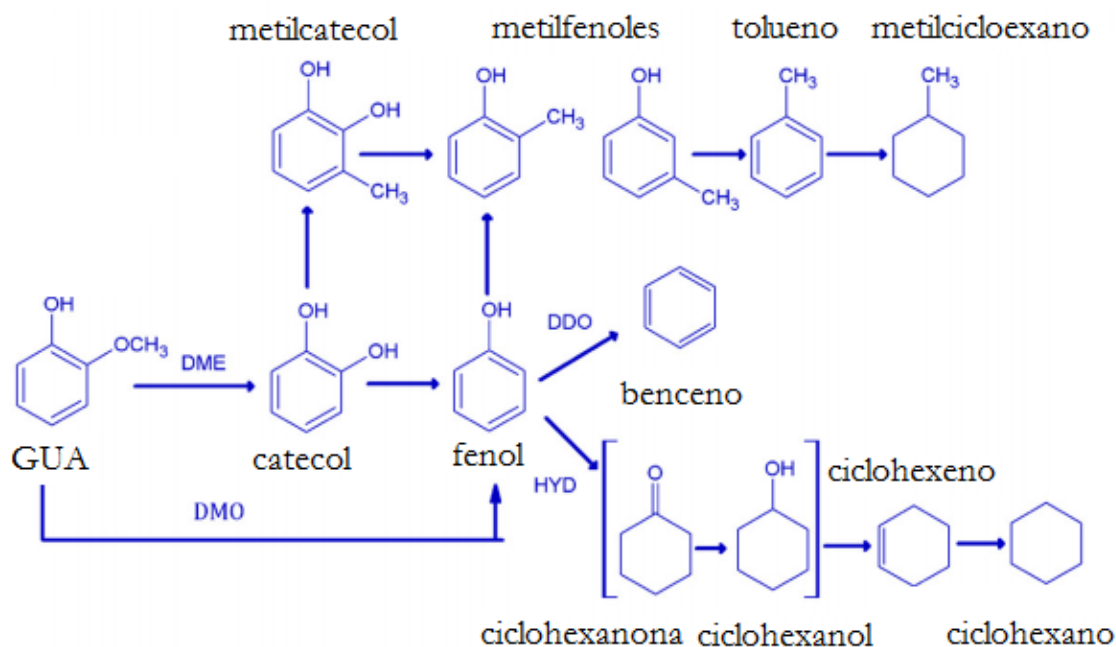


Figura 9. Esquema propuesto por Bui et. al, para la HDO de GUA (86).

Para confirmar este mecanismo, en el presente trabajo se realizan las curvas de calibración para ciclohexanol, fenol y guayacol que se muestran en la figura 10 con sus respectivos coeficientes de correlación. Estas curvas se construyen para determinar la cantidad de GUA consumido y las cantidades de fenol y ciclohexanol producidos durante el ensayo catalítico con $\text{C}_{3/7}$. Estos compuestos se eligen basados en ensayos preliminares que los muestran como productos mayoritarios. El n -heptano se escoge como medio de reacción y solvente para que el ensayo $\text{C}_{3/7}$ - GUA tenga las condiciones de reacción más similares posibles a $\text{C}_{3/7}$ -AM.

En la figura 11 se observa el cromatograma obtenido para los productos del ensayo catalítico $\text{C}_{3/7}$ -GUA en el cual se señalan los picos cromatográficos asignados a los tres compuestos en seguimiento y se recalca la separación de al menos 30 compuestos diferentes. Por interpolación en las gráficas, se obtienen valores de 332,2 ppm de ciclohexanol, 518,0 ppm de fenol y 3341,2 ppm de GUA. Partiendo de una concentración de 14400 ppm de guayacol (7,2 g de GUA en 500 mL de n -heptano), se encuentra que un 76,79 % del guayacol reacciona a las condiciones del ensayo catalítico. Los resultados obtenidos sugieren que el mecanismo de reacción favorecido por el catalizador es la segunda ruta, la cual comienza por la DMO de GUA con la producción de fenol que se favorece por la presencia de MoS_2 , que es la especie activa mayoritaria en el catalizador, la reacción continúa por la HYD de fenol con la formación de ciclohexanol que se favorece por la presencia de NiS_x . Es necesario realizar más ensayos

con otro solvente, ya que productos como ciclohexano, benceno, tolueno, ciclohexeno entre otros, no deben observarse puesto que su interacción con la columna debe ser muy similar al solvente empleado.

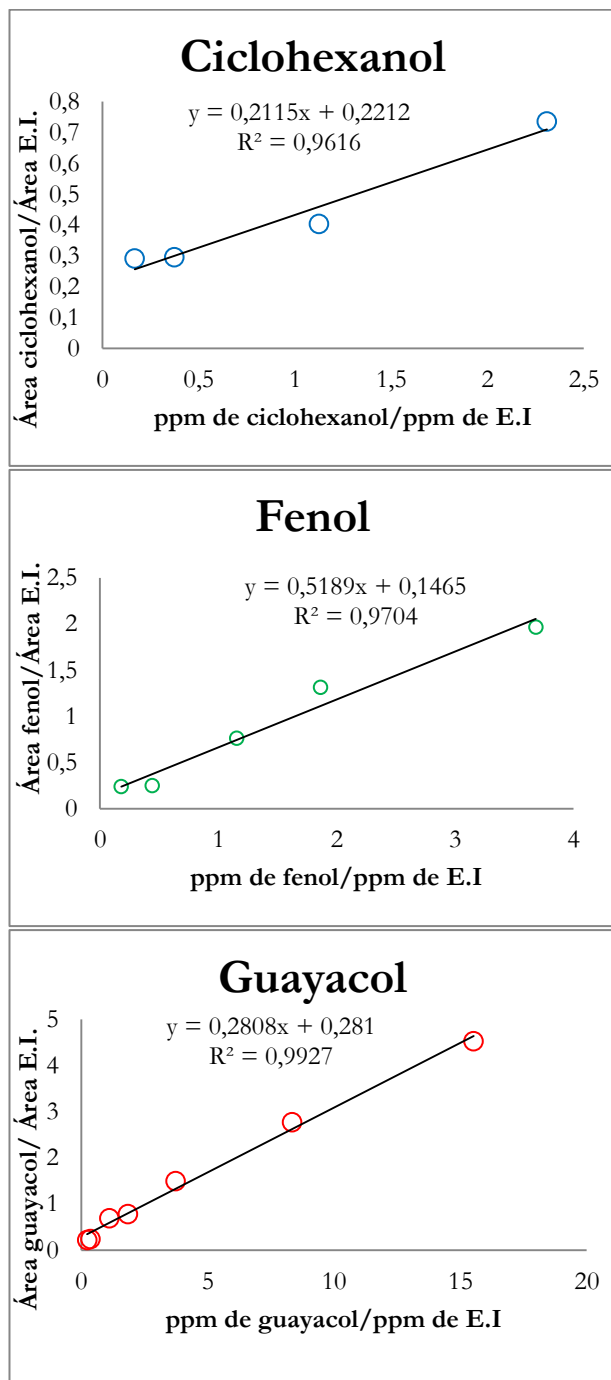


Figura 10. Curvas de calibración construidas para GUA, fenol y ciclohexanol

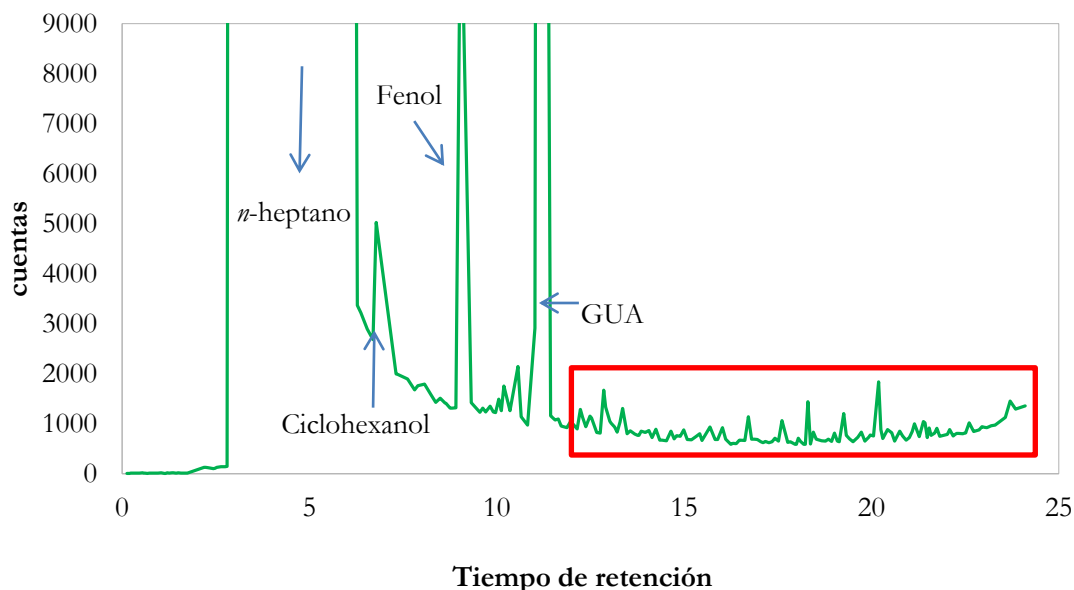


Figura 11. Cromatograma obtenido para el ensayo C_{3/7} –GUA. El cuadro rojo muestra 25 señales obtenidas para el ensayo

En la cromatografía de gases acoplada al espectrómetro masas, con el método utilizado, se observan en los AM 49 picos cromatográficos y se identifican 31 compuestos, mientras que en los productos de HDO con el catalizador C_{3/7}, se observan 32 picos y se identifican 18. En la tabla 8 se muestran los compuestos identificados y el tiempo de retención (TR) correspondiente. En los AM se nota la gran variedad de compuestos fenólicos y la presencia de compuestos de cadena ramificada desde 5 hasta 16 carbonos. En los productos de HDO no se identifica ningún compuesto oxigenado, resultado que concuerda con lo observado en el análisis elemental y el espectro IR.

Tabla 8. Compuestos identificados por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.

AM		C _{3/7} - AM	
TR	Compuesto	TR	Compuesto
5,44	1,2,3-trimetilciclopentano	5,26	3-etil-3-metil-1-penteno
6,4	bencil isopropenil eter	5,41	2-etil-3-metil-1-penteno
7,16	1-metil-3-viniloxi ciclohexano	7,21	3-metil-2-metileno-3-buteno
7,86	4,6-octadienol	8,84	Tolueno
8,36	1-pentil ciclopentano	9,91	1,2,3,5-tetrahydro-1,3-Methanopentaleno
10,04	4-Isopropil-5-metilhexa-2,4-dien-1	10,35	3-metil-tolueno
10,34	3-metil fenol	11,2	N.I.
10,78	N.I.	11,47	2-metil benzofurano
10,89	(2-metil-1-propenil)-benceno	11,9	N.I.
11,4	2,3-dimetil fenol	12,16	1-methyl-4-(2-propenyl)-benceno
11,64	1-metil-2-etil benceno	12,49	2-etil-tolueno
11,97	2,3-dietil fenol	12,68	N.I.
12,18	2,4-dimetil fenol	12,85	(1,1-dimetil-2-propenil) benceno
12,85	4-etil-2metil fenol	13,02	2-Metil-1-fenil-1-buteno
13,27	2,4,6-trimetil fenol	13,74	2-etil-6-metil fenol

13,59	2-etil-6metil fenol	14,21	N.I.
13,79	4-etil-3-metil fenol	14,42	N.I.
13,97	N.I.	15,19	N.I.
14,21	N.I.	16,29	2,3,5,8-tetrametil Decano
14,54	2-etil-4,5 dimetil fenolo	17,1	2,3,5,6-tetrametil fenil
14,8	4-isopropil-3-metil fenol	17,61	N.I.
15,02	3-metil-6propil fenol	17,89	N.I.
15,35	2-metil-6 propil fenol	18,85	N.I.
15,64	2,3,4,5 tetrametil fenol	19,54	2-metil tetracosano
15,89	2-etil-5-n-propil fenol	19,94	N.I.
16,26	N.I.	20,33	N.I.
16,48	N.I.	21,33	(1-metil-1-propilpentil) benceno
16,65	N.I.	21,54	(1-butilnonil) becceno
16,87	N.I.	21,86	(1-propildecil) benceno
17,13	3,5-bis(1-metiletil) fenol	22,46	N.I.
17,43	N.I.	30,65	N.I.
17,65	N.I.	33,16	N.I.
17,9	Trimetil(2-feniletenil) silano		
18,04	N.I.		
18,25	N.I.		
18,44	N.I.		
18,79	N.I.		
18,93	2-(1,1-dimetil-2propenil)-3,6-dimetil		
19,34	1-etil-3,5-diisopropil fenol		
19,76	N.I.		
20,18	Gualeno		
20,46	N.I.		
20,83	N.I.		
21,79	4,4,5,6,8-pentametil-3,4-2H		
21,89	N.I.		
29,14	Acetato de 1-(10,13-dimetil-3-oxo-		
30,77	Ftaloato de hexadecil hex-3-il ester		
31,16	Tetrahydroaraucarolona		
33,65	N.I.		

N.I. No identificado

4. Conclusiones.

A partir de la metodología propuesta se sintetizaron y caracterizaron catalizadores de sulfuros de níquel y/o sulfuros de molibdeno soportados sobre coque. La caracterización por DRX muestra la obtención de tamaños de cristalito más pequeños de los diferentes sulfuros con el uso de coque como soporte que con la síntesis de los sulfuros no soportados. Se encuentran planos de difracción de al menos dos tipos de sulfuros de níquel (NiS_2 y NiS) y un plano correspondiente a MoS_2 . La inclusión de los sulfuros aumenta la distancia interplanar de los planos grafiticos haciendo las veces de pilares que se acomodan entre los planos aromáticos. Los ensayos de adsorción de N_2 a 77 K muestran que en todos los sólidos se presentan isothermas tipo IV con ciclos de histéresis H4 característicos de materiales mesoporosos. El análisis de RTP- H_2 muestra la existencia de especies de sulfuros en las que el estado de oxidación del molibdeno es molibdeno (VI). Además en los catalizadores en los que coexisten los sulfuros de metales, se observa que el aumento de NiS_x favorece la reducibilidad. La estabilidad térmica para el coque y los

NiS_x sintetizados es bastante alta, pero los MoS_x a temperaturas cercanas a los 500 K sufre cambios en su estructura atribuidos a la volatilización de azufre y la formación de MoS₂.

Los ensayos catalíticos muestran que con el catalizador C_{3/7} se alcanza una conversión total de compuestos oxigenados presentes en los AM. El valor de HHV para los productos de HDO es superior en 9,26 MJ/kg al valor de una gasolina comercial (34,8 MJ/kg). Se observa una sinergia entre las fases activas preparadas y el coque, ya que la conversión aumenta significativamente cuando los MoS_x y los NiS_x se encuentran soportados a cuando no lo están. El análisis de las variables determina regiones experimentales de temperatura, tiempo de residencia y presión de carga de H₂ en las cuales se puede explorar en el momento en el que se lleve a una mayor escala el test catalítico. A partir del ensayo con GUA, se determina que el catalizador C_{3/7} favorece reacciones de demetoxilación e hidrogenación sobre el anillo aromático.

5. Referencias

1. Corma, A., Iborra, S., and Velty, A. (2007) Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals, *Chemical Reviews* 107, 2411-2502.
2. Serrano-Ruiz, J. C., and Dumesic, J. A. (2011) Catalytic routes for the conversion of biomass into liquid hydrocarbon transportation fuels, *Energy & Environmental Science* 4, 83-99.
3. Lin, Y.-C., and Huber, G. W. (2009) The critical role of heterogeneous catalysis in lignocellulosic biomass conversion, *Energy & Environmental Science* 2, 68-80.
4. Huber, G. W., and Dumesic, J. A. (2006) An overview of aqueous-phase catalytic processes for production of hydrogen and alkanes in a biorefinery, *Catalysis Today* 111, 119-132.
5. Czernik, S., and Bridgwater, A. V. (2004) Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil, *Energy & Fuels* 18, 590-598.
6. Elliott, D. C. (2007) Historical Developments in Hydroprocessing Bio-oils, *Energy & Fuels* 21, 1792-1815.
7. Mohan, D., Pittman, C. U., and Steele, P. H. (2006) Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review, *Energy & Fuels* 20, 848-889.
8. Simonetti, D. A., and Dumesic, J. A. (2008) Catalytic Strategies for Changing the Energy Content and Achieving Coupling in Biomass-Derived Oxygenated Hydrocarbons, *ChemSusChem* 1, 725-733.
9. Bridgwater, A. V. (2012) Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading, *Biomass and Bioenergy* 38, 68-94.
10. Angelici, R. J. (1997) An overview of modeling studies in HDS, HDN and HDO catalysis, *Polyhedron* 16, 3073-3088.
11. Echeandia, S., Arias, P. L., Barrio, V. L., Pawelec, B., and Fierro, J. L. G. (2010) Synergy effect in the HDO of phenol over Ni-W catalysts supported on active carbon: Effect of tungsten precursors, *Applied Catalysis B: Environmental* 101, 1-12.
12. Gutierrez, A., Kaila, R. K., Honkela, M. L., Slioor, R., and Krause, A. O. I. (2009) Hydrodeoxygenation of guaiacol on noble metal catalysts, *Catalysis Today* 147, 239-246.
13. Ryymin, E.-M., Honkela, M. L., Viljava, T.-R., and Krause, A. O. I. (2010) Competitive reactions and mechanisms in the simultaneous HDO of phenol and methyl heptanoate over sulphided NiMo/γ-Al₂O₃, *Applied Catalysis A: General* 389, 114-121.

14. T.-R, V., Komulainen, S., Selvam, T., and Krause, A. O. I. (1999) Stability of CoMo/Al₂O₃ catalysts: Effect of HDO cycles on HDS, In *Studies in Surface Science and Catalysis* (B. Delmon, G. F. F., and Grange, P., Eds.), pp 145-152, Elsevier.
15. Zhang, X., Wang, T., Ma, L., Zhang, Q., Yu, Y., and Liu, Q. (2013) Characterization and catalytic properties of Ni and NiCu catalysts supported on ZrO₂-SiO₂ for guaiacol hydrodeoxygenation, *Catalysis Communications* 33, 15-19.
16. Rodríguez-reinoso, F. (1998) The role of carbon materials in heterogeneous catalysis, *Carbon* 36, 159-175.
17. Lamic, A. F., Daudin, A., Brunet, S., Legens, C., Bouchy, C., and Devers, E. (2008) Effect of H₂S partial pressure on the transformation of a model FCC gasoline olefin over unsupported molybdenum sulfide-based catalysts, *Applied Catalysis A: General* 344, 198-204.
18. Gül, Ö., Atanur, O. M., Artok, L., and Erbatur, O. (2008) The effect of additives on hydrodesulfurization of dibenzothiophene over bulk molybdenum sulfide: Increased catalytic activity in the presence of phenol, *Fuel Processing Technology* 89, 419-423.
19. Badawi, M., Cristol, S., Paul, J.-F., and Payen, E. (2009) DFT study of furan adsorption over stable molybdenum sulfide catalyst under HDO conditions, *Comptes Rendus Chimie* 12, 754-761.
20. Ferrari, M., Lahousse, C., Centeno, A., Maggi, R., Grange, P., and Delmon, B. (1998) Influence of the impregnation order of molybdenum and cobalt in carbon supported catalysts for hydrodeoxygenation reactions, In *Studies in Surface Science and Catalysis* (B. Delmon, P. A. J. R. M. J. A. M. P. G., and Poncelet, G., Eds.), pp 505-515, Elsevier.
21. Yang, Y., Ochoa-Hernández, C., de la Peña O'Shea, V. A., Pizarro, P., Coronado, J. M., and Serrano, D. P. Effect of metal-support interaction on the selective hydrodeoxygenation of anisole to aromatics over Ni-based catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*.
22. Jiménez, J. A., Villalba, O. A., Rodríguez, L. I., Hernández, O., Agámez, Y. Y., and Diaz, J. (2008) Catalizadores de Co, Fe y Ni soportados sobre coque para la licuefacción directa de carbón, *Revista Colombiana de química* 37, 233-242.
23. Muthu, K., and Meenakashisundaram, S. P. (2012) Growth and characterization of Hexakis(thiourea)nickel(II) nitrate crystals, *Journal of Crystal Growth* 352, 158-162.
24. Nogueira, A., Znaiguia, R., Uzio, D., Afanasiev, P., and Berhault, G. (2012) Curved nanostructures of unsupported and Al₂O₃-supported MoS₂ catalysts: Synthesis and HDS catalytic properties, *Applied Catalysis A: General* 429-430, 92-105.
25. José A. Jiménez, O. A. V., Luis Ignacio Rodríguez Varela, Orlando Hernández Fandiño, Yazmin Y. Agámez, José de Jesús Díaz Velázquez. (2010) Catalizadores de Co, Fe y Ni soportados sobre coque para la licuefacción directa de carbón, *Revista Colombiana de química* 37, 233-242.
26. P. Scherrer, N. G. W. G. (1918) Scherrer equation, *Math- Phys KI* 2, 96-100.
27. Brunauer, S., Emmett, P. H., and Teller, E. (1938) Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *Journal of the American Chemical Society* 60, 309-319.
28. Barrett, E. P., Joyner, L. G., and Halenda, P. P. (1951) The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, *Journal of the American Chemical Society* 73, 373-380.
29. Lippens, B. C., and de Boer, J. H. (1965) Studies on pore systems in catalysts: V. The t method, *Journal of Catalysis* 4, 319-323.
30. Magee, R. W. (1995) Evaluation of the External Surface Area of Carbon Black by Nitrogen Adsorption, *Rubber Chemistry and Technology* 68, 590-600.
31. Channiwala, S. A., and Parikh, P. P. (2002) A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels, *Fuel* 81, 1051-1063.
32. Dong, W., An, L., Wang, X., Li, B., Chen, B., Tang, W., Li, C., and Wang, G. (2011) Controlled synthesis and morphology evolution of nickel sulfide micro/nanostructure, *Journal of Alloys and Compounds* 509, 2170-2175.

33. Olivas, A., Cruz-Reyes, J., Avalos, M., Petranovskii, V., and Fuentes, S. (1999) Influence of preparation conditions on formation of crystalline phases of nickel sulfide, *Materials Letters* 38, 141-144.
34. Mustard, D. G., and Bartholomew, C. H. (1981) Determination of metal crystallite size and morphology in supported nickel catalysts, *Journal of Catalysis* 67, 186-206.
35. Morgan, T., Grubb, D., Crocker, M., and Santillan-Jimenez, E. (2010) Conversion of Triglycerides to Hydrocarbons Over Supported Metal Catalysts, *Topics in catalysis* 53, 820-829.
36. Sobhani, A., and Salavati-Niasari, M. (2013) Synthesis, characterization, optical and magnetic properties of a nickel sulfide series by three different methods, *Superlattices and Microstructures* 59, 1-12.
37. Shen, G., Chen, D., Tang, K., An, C., Yang, Q., and Qian, Y. (2003) Phase-controlled synthesis and characterization of nickel sulfides nanorods, *Journal of Solid State Chemistry* 173, 227-231.
38. Nagaveena, S., and Mahadevan, C. K. (2014) Preparation by a facile method and characterization of amorphous and crystalline nickel sulfide nanophases, *Journal of Alloys and Compounds* 582, 447-456.
39. Anischik, V. M., Markevich, M. I., Piskunov, F. A., and Yanushkevich, V. A. (1995) Pulsed-laser-induced synthesis of nickel sulphides in sulphur-containing liquids, *Thin Solid Films* 261, 183-185.
40. Haber, J. (1994) Chapter 10 - Molybdenum Compounds in Heterogeneous Catalysis, In *Studies in Inorganic Chemistry* (Braithwaite, E. R., and Haber, J., Eds.), pp 477-617, Elsevier.
41. Chen, J.-S., Wang, Y., and Xu, R.-R. (2000) Synthesis and characterization of mesostructured molybdenum sulfides with intercalated cationic surfactants, In *Studies in Surface Science and Catalysis* (Abdelhamid, S., and Mietek, J., Eds.), pp 375-382, Elsevier.
42. Tsyganenko, A. A., Can, F., Travert, A., and Maugé, F. (2004) FTIR study of unsupported molybdenum sulfide—in situ synthesis and surface properties characterization, *Applied Catalysis A: General* 268, 189-197.
43. Yue, G., Zhang, W., Wu, J., and Jiang, Q. (2013) Glucose aided synthesis of molybdenum sulfide/carbon nanotubes composites as counter electrode for high performance dye-sensitized solar cells, *Electrochimica Acta* 112, 655-662.
44. Lu, L., Kong, C., Sahajwalla, V., and Harris, D. (2002) Char structural ordering during pyrolysis and combustion and its influence on char reactivity, *Fuel* 81, 1215-1225.
45. Aksoy, R., Ma, Y., Selvi, E., Chyu, M. C., Ertas, A., and White, A. (2006) X-ray diffraction study of molybdenum disulfide to 38.8 GPa, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 67, 1914-1917.
46. Kumar, N., Raman, N., and Sundaresan, A. (2013) Temperature evolution of nickel sulphide phases from thiourea complex and their exchange bias effect, *Journal of Solid State Chemistry* 208, 103-108.
47. Yin, F., Yu, J., Gupta, S., Wang, S., Wang, D., Yang, L., and Tahmasebi, A. (2012) Sulfidation of a Novel Iron Sorbent Supported on Lignite Chars during Hot Coal Gas Desulfurization, *Physics Procedia* 24, Part A, 290-296.
48. Lai, W., Pang, L., Zheng, J., Li, J., Wu, Z., Yi, X., Fang, W., and Jia, L. (2013) Efficient one pot synthesis of mesoporous NiMo–Al₂O₃ catalysts for dibenzothiophene hydrodesulfurization, *Fuel Processing Technology* 110, 8-16.
49. Yu, J., Yin, F., Wang, S., Chang, L., and Gupta, S. (2013) Sulfur removal property of activated-char-supported Fe–Mo sorbents for integrated cleaning of hot coal gases, *Fuel* 108, 91-98.
50. Machado, A. d. S., Mexias, A. S., Vilela, A. C. F., and Osorio, E. (2013) Study of coal, char and coke fines structures and their proportions in the off-gas blast furnace samples by X-ray diffraction, *Fuel* 114, 224-228.
51. Shen, F., Gupta, S., Liu, Y., Meng, Q., French, D., and Sahajwalla, V. (2013) Effect of reaction conditions on coke tumbling strength, carbon structure and mineralogy, *Fuel* 111, 223-228.
52. Li, Y., Yang, H., Hu, J., Wang, X., and Chen, H. (2014) Effect of catalysts on the reactivity and structure evolution of char in petroleum coke steam gasification, *Fuel* 117, Part B, 1174-1180.

53. Eswaramoorthi, I., Sundaramurthy, V., Das, N., Dalai, A. K., and Adjaye, J. (2008) Application of multi-walled carbon nanotubes as efficient support to NiMo hydrotreating catalyst, *Applied Catalysis A: General* 339, 187-195.
54. Leyva, C., Rana, M. S., and Ancheyta, J. (2008) Surface characterization of Al₂O₃-SiO₂ supported NiMo catalysts: An effect of support composition, *Catalysis Today* 130, 345-353.
55. Yoosuk, B., Song, C., Kim, J. H., Ngamcharussrivichai, C., and Prasassarakich, P. (2010) Effects of preparation conditions in hydrothermal synthesis of highly active unsupported NiMo sulfide catalysts for simultaneous hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene, *Catalysis Today* 149, 52-61.
56. Díaz-Faes, E., Barriocanal, C., Díez, M. A., and Alvarez, R. (2007) Applying TGA parameters in coke quality prediction models, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 79, 154-160.
57. Huang, S., Lopez-Capel, E., Manning, D. A. C., and Rickard, D. (2010) The composition of nanoparticulate nickel sulfide, *Chemical Geology* 277, 207-213.
58. Brito, J. L., Ilija, M., and Hernández, P. (1995) Thermal and reductive decomposition of ammonium thiomolybdates, *Thermochimica Acta* 256, 325-338.
59. Morris, M. J. (1995) Molybdenum 1992, *Coordination Chemistry Reviews* 138, 121-160.
60. Dupont, C., Lemeur, R., Daudin, A., and Raybaud, P. (2011) Hydrodeoxygenation pathways catalyzed by MoS₂ and NiMoS active phases: A DFT study, *Journal of Catalysis* 279, 276-286.
61. Ruiz, P. E., Frederick, B. G., De Sisto, W. J., Austin, R. N., Radovic, L. R., Leiva, K., García, R., Escalona, N., and Wheeler, M. C. (2012) Guaiacol hydrodeoxygenation on MoS₂ catalysts: Influence of activated carbon supports, *Catalysis Communications* 27, 44-48.
62. Veryasov, G., Grilc, M., Likozar, B., and Jesih, A. (2014) Hydrodeoxygenation of liquefied biomass on urchin-like MoS₂, *Catalysis Communications* 46, 183-186.
63. Klimova, T. E., Valencia, D., Mendoza-Nieto, J. A., and Hernández-Hipólito, P. (2013) Behavior of NiMo/SBA-15 catalysts prepared with citric acid in simultaneous hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene, *Journal of Catalysis* 304, 29-46.
64. Prabhu, N., Dalai, A. K., and Adjaye, J. (2011) Hydrodesulphurization and hydrodenitrogenation of light gas oil using NiMo catalyst supported on functionalized mesoporous carbon, *Applied Catalysis A: General* 401, 1-11.
65. Castro, A., and Díaz, J. J. (2011) Estudio de la naturaleza química de biocrudos obtenidos mediante licuefacción hidrotérmica de biomasa lignocelulósica- Tesis Doctoral.
66. Yoosuk, B., Tumnantong, D., and Prasassarakich, P. (2012) Amorphous unsupported Ni-Mo sulfide prepared by one step hydrothermal method for phenol hydrodeoxygenation, *Fuel* 91, 246-252.
67. Li, Z., Liu, J., Wang, H., Wang, E., Wang, B., Ma, X., Qin, S., and Sun, Q. (2013) Effect of sulfidation temperature on the catalytic behavior of unsupported MoS₂ catalysts for synthetic natural gas production from syngas, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 378, 99-108.
68. Yi, Y., Jin, X., Wang, L., Zhang, Q., Xiong, G., and Liang, C. (2011) Preparation of unsupported Ni-Mo-S catalysts for hydrodesulfurization of dibenzothiophene by thermal decomposition of tetramethylammonium thiomolybdates, *Catalysis Today* 175, 460-466.
69. Yoosuk, B., Tumnantong, D., and Prasassarakich, P. (2012) Unsupported MoS₂ and CoMoS₂ catalysts for hydrodeoxygenation of phenol, *Chemical Engineering Science* 79, 1-7.
70. Vonortas, A., Kubička, D., and Papayannakos, N. (2014) Catalytic co-hydroprocessing of gasoil-palm oil/AVO mixtures over a NiMo/ γ -Al₂O₃ catalyst, *Fuel* 116, 49-55.
71. Mendoza-Nieto, J. A., Puente-Lee, I., Salcedo-Luna, C., and Klimova, T. (2012) Effect of titania grafting on behavior of NiMo hydrodesulfurization catalysts supported on different types of silica, *Fuel* 100, 100-109.
72. Sakanishi, K., Nagamatsu, T., Mochida, I., and Whitehurst, D. D. (2000) Hydrodesulfurization kinetics and mechanism of 4,6-dimethyldibenzothiophene over NiMo catalyst supported on carbon, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 155, 101-109.

73. Laurent, E., and Delmon, B. (1993) Influence of oxygen-, nitrogen-, and sulfur-containing compounds on the hydrodeoxygenation of phenols over sulfided cobalt-molybdenum/ γ -alumina and nickel-molybdenum/ γ -alumina catalysts, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 32, 2516-2524.
74. Brucker, R. (2001) Advanced Organic Chemistry, *Book*, 169-219.
75. Bu, Q., Lei, H., Zacher, A. H., Wang, L., Ren, S., Liang, J., Wei, Y., Liu, Y., Tang, J., Zhang, Q., and Ruan, R. (2012) A review of catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols from biomass pyrolysis, *Bioresource Technology* 124, 470-477.
76. Güvenatam, B., Kurşun, O., Heeres, E. H. J., Pidko, E. A., and Hensen, E. J. M. Hydrodeoxygenation of mono- and dimeric lignin model compounds on noble metal catalysts, *Catalysis Today*.
77. Hong, Y.-K., Lee, D.-W., Eom, H.-J., and Lee, K.-Y. (2014) The catalytic activity of Pd/WO_x/ γ -Al₂O₃ for hydrodeoxygenation of guaiacol, *Applied Catalysis B: Environmental* 150–151, 438-445.
78. Iino, A., Cho, A., Takagaki, A., Kikuchi, R., and Ted Oyama, S. (2014) Kinetic studies of hydrodeoxygenation of 2-methyltetrahydrofuran on a Ni₂P/SiO₂ catalyst at medium pressure, *Journal of Catalysis* 311, 17-27.
79. Kumar, P., Yenumala, S. R., Maity, S. K., and Shee, D. (2014) Kinetics of hydrodeoxygenation of stearic acid using supported nickel catalysts: Effects of supports, *Applied Catalysis A: General* 471, 28-38.
80. Mohammad, M., Kandaramath Hari, T., Yaakob, Z., Chandra Sharma, Y., and Sopian, K. (2013) Overview on the production of paraffin based-biofuels via catalytic hydrodeoxygenation, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 22, 121-132.
81. Romero, Y., Richard, F., and Brunet, S. (2010) Hydrodeoxygenation of 2-ethylphenol as a model compound of bio-crude over sulfided Mo-based catalysts: Promoting effect and reaction mechanism, *Applied Catalysis B: Environmental* 98, 213-223.
82. Boullosa-Eiras, S., Lødeng, R., Bergem, H., Stöcker, M., Hannevold, L., and Blekkan, E. A. (2014) Catalytic hydrodeoxygenation (HDO) of phenol over supported molybdenum carbide, nitride, phosphide and oxide catalysts, *Catalysis Today* 223, 44-53.
83. Bui, P., Cecilia, J. A., Oyama, S. T., Takagaki, A., Infantes-Molina, A., Zhao, H., Li, D., Rodríguez-Castellón, E., and Jiménez López, A. (2012) Studies of the synthesis of transition metal phosphides and their activity in the hydrodeoxygenation of a biofuel model compound, *Journal of Catalysis* 294, 184-198.
84. He, J., Zhao, C., and Lercher, J. A. (2014) Impact of solvent for individual steps of phenol hydrodeoxygenation with Pd/C and HZSM-5 as catalysts, *Journal of Catalysis* 309, 362-375.
85. Wang, W.-y., Yang, Y.-q., Bao, J.-g., and Chen, Z. (2009) Influence of ultrasonic on the preparation of Ni–Mo–B amorphous catalyst and its performance in phenol hydrodeoxygenation, *Journal of Fuel Chemistry and Technology* 37, 701-706.
86. Bui, V. N., Toussaint, G., Laurenti, D., Mirodatos, C., and Geantet, C. (2009) Co-processing of pyrolysis bio oils and gas oil for new generation of bio-fuels: Hydrodeoxygenation of guaiacol and SRGO mixed feed, *Catalysis Today* 143, 172-178.

Conclusiones

Con el diseño experimental BBD y la metodología de superficie de respuesta se logran establecer las condiciones óptimas de máxima producción de aceites maltoides extraídos del bio-crudo obtenido por CHT de pasto *Pennisetum (Glaucum x Purpureum)* mejorando un 22,4 % la máxima cantidad de AM encontrados a las condiciones iniciales y se pone en evidencia la interacción entre la cantidad de catalizador, el tiempo de reacción y la cantidad de pasto. Las condiciones óptimas son 0,8 eq/L de catalizador, 63,48 minutos de tiempo de reacción a condiciones supercríticas y 29,80 g de pasto.

Se propone una metodología de síntesis de catalizadores de níquel y/o molibdeno sulfurados soportados sobre coque, demostrando que al menos dos tipos de sulfuros de níquel (NiS_2 y NiS) y uno de MoS_2 están presentes como fase activa en el catalizador.

El uso de coque como soporte favorece que el tamaño de los cristaltos de sulfuro sea más pequeño, mejorando las propiedades del catalizador. La incorporación de la fase activa aumenta la distancia interplanar de los planos gráficos haciendo las veces de pilares que se acomodan entre los planos aromáticos del soporte.

El análisis de RTP- H_2 muestra la existencia de especies de molibdeno (VI). Además en los catalizadores en los que coexisten los sulfuros de metales, se observa que el aumento de NiS_x favorece la reducibilidad.

El catalizador $\text{C}_{3/7}$, 3% sulfuros de níquel/7% sulfuros de molibdeno, muestra el mejor comportamiento en el hidrotratamiento, eliminando completamente el oxígeno presente en los aceites maltoides. Este resultado se refleja en el valor del poder calorífico de este combustible, el cual es superior en 9,26 MJ/kg al valor de una gasolina comercial (34,8 MJ/kg).

Se propone que el catalizador $\text{C}_{3/7}$ favorece reacciones de demetoxilación e hidrogenación sobre el anillo aromático en compuestos oxigenados.

Recomendaciones

La metodología de optimización se realizó a condiciones supercríticas del agua, en las cuales la temperatura y presión siempre se mantuvieron constantes. Explorar los productos obtenidos por conversión hidrotérmica subcrítica podría implicar un fuerte ahorro energético.

La metodología de preparación podría expandirse a buscar la formación de sulfuros de otros metales activos en hidrotratamiento catalítico tales como cobalto y hierro.

Los catalizadores preparados presentaron buenos rendimientos en la conversión de compuestos oxigenados presentes en la fracción de aceites maltoides; sería muy interesante evaluar su actividad frente a la fracción acuosa, la fracción soluble en tolueno y directamente sobre el biocrudo obtenido.

